ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG VON POLYVANADATIONEN MIT HYDROXYCARBONSÄUREN UND POLYALKOHOLEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Lothar Rosenhahn

aus Magdeburg

D 188

1970

ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG VON POLYVANADATIONEN MIT HYDROXYCARBONSÄUREN UND POLYALKOHOLEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Lothar Rosenhahn

aus Magdeburg

D 188

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Professor Dr. K. F. Jahr

2. Gutachter: Professor Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1969

Tag der Promotion: 16. FEB. 1970

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Komplexbildung der Polyvanadationen mit Hydroxycarbonsäuren und Zuckeralkoholen	5
A)	Komplexbildung mit Weinsäure	5
1.	Bisher bekannte Ergebnisse	5
2.	Reaktion der Metavanadationen	7
3.	Reaktion der Vanadinylionen	20
B)	Komplexbildung mit Schleimsäure	27
C)	Komplexbildung mit Sorbit	34
D)	Komplexbildung mit Chinasäure	42
E)	Komplexbildung mit Mandelsäure	48
III.	Diskussion der Meßergebnisse	53
IV.	Zusammenfassung	58
V.	Literaturverzeichnis	61

I. Einleitung

Das Oxid des fünfwertigen Vanadins besitzt amphoteren Charakter. In Säuren löst es sich unter Bildung von blaßgelb gefärbten Vanadinylkationen $\left[VO_2.aq\right]^+$ und in Alkalien unter Bildung von farblosen Orthovanadationen VO_4^{3-}. Diese monomeren Teilchen sind nur in stark saurer bzw. alkalischer Lösung beständig. Beim Übergang vom alkalischen in den sauren Bereich treten vorwiegend Polyvanadationen auf. Der Kondensationsgrad wird vom pH-Wert und der Konzentration beeinflußt. Die Polyvanadationen lassen sich durch den Säuregrad x charakterisieren, d. h. durch die Anzahl Mole H^+, die notwendig ist, um ein Mol monomerer Orthovanadationen in ein definiertes Polyvanadation überzuführen. Es wurden bisher folgende Spezies in Vanadatlösungen nachgewiesen:

Säuregrad x	Spezies
0	VO_4^{3-}
1	$HVO_4^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-}$
1,5	$HV_2O_7^{3-}$
2	$H_2VO_4^{-} \rightleftharpoons V_3O_9^{3-} \rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-}$
2,4	$V_{10}O_{28}^{6-}$
2,5	$HV_{10}O_{28}^{5-}$
2,6	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$
3	$(H_3VO_4) \rightleftharpoons H_6V_{10}O_{28} \rightleftharpoons V_2O_5.aq$ (Sol)
4	$\left[VO_2.aq\right]^+$

Die Teilchengröße der Metavanadationen in Lösung ist Gegen-

stand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Es werden trimere und tetramere Ionen diskutiert. Neuere Arbeiten von L. G. Sillén et al. [1] sowie von O. W. Howarth und R. E. Richards [2] zeigen, daß in Metavanadatlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration beide Ionenarten, $V_3O_9^{3-}$ und $V_4O_{12}^{4-}$, nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen. Höhere Konzentrationen verschieben das Gleichgewicht eindeutig zugunsten der tetrameren Teilchen, wie besonders salzkryoskopische Untersuchungen [3], Diffusionsmessungen [4] und Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentrifuge [5] von K. F. Jahr und Mitarbeitern an Natriummetavanadatlösungen gezeigt haben. Weitgehend unbekannt ist dagegen der Bildungsmechanismus der Dekavanadationen, die durch Kondensation der Metavanadationen in Gegenwart von Wasserstoffionen entstehen. So bildet sich zum Beispiel beim Ansäuern von konzentrierter Alkalimetavanadatlösung ein tiefrot gefärbtes Polyvanadation unbekannten Kondensationsgrades, das schon nach wenigen Sekunden in das orange gefärbte Dekavanadation umgewandelt wird. In früheren Jahren wurde dieses Polyvanadation von G. Jander und K. F. Jahr [6] aufgrund von Diffusionsmessungen als Oktovanadat beschrieben, während in neuerer Zeit spektralphotometrische Messungen von O. Glemser und E. Preisler [7] auf ein Dodekavanadat hindeuten.

Phosphat- [8] bzw. Tartrationen und einige Polyalkohole [9] beeinflussen den Reaktionsablauf beim Ansäuern von Metavanadatlösungen und verhindern die Bildung der Dekavanadationen. Diese Verbindungen sind starke Komplexbildner und reagieren

mit den Metavanadationen unter Bildung von tiefrot gefärbten komplexen Ionen, die jedoch im Gegensatz zu dem oben erwähnten roten Polyvanadation außerordentlich beständig sind und infolgedessen keine Umwandlung in das Dekavanadation erleiden. Im Gegensatz zum Dekavanadat werden die mit Phosphat- bzw. Tartrationen gebildeten komplexen Ionen von Basen augenblicklich abgebaut und entfärbt.

In stark saurer Lösung bildet das Vanadin(V) Vanadinylkationen $\left[VO_2.aq\right]^+$. Diffusionsmessungen von G. Jander und K. F. Jahr[10] haben gezeigt, daß in sauren Vanadatlösungen, unabhängig vom Säureüberschuß, nur Vanadinylkationen gleicher Molekülgröße enthalten sind und diese Kationen in ihrem gesamten Existenzbereich monomer vorliegen.

Aus dem Verlauf von Leitfähigkeitskurven [11], durch rechnerische Auswertung von potentiometrischen und spektralphotometrischen Messungen [12] nach der "core-links-Methode" sowie mit Hilfe eines neuen graphischen Auswertverfahrens für absolute Leitfähigkeitsmessungen [13] läßt sich ermitteln, daß das hellgelbe Vanadinylion nur eine positive Ladung trägt.

Nach Untersuchungen von G. Schwarzenbach und G. Geier [14] ist das Kation VO_2^+ ein hydratisiertes, stark acides Teilchen, das beim Mischen mit OH^- momentan Protonen verliert, d. h. ein Teil des Hydratwassers ist in Form von OH-Gruppen an das Vanadin gebunden. Da die Anzahl der pro Vanadinatome gebundenen OH-Gruppen unbekannt ist, wird das Vanadinylkation allgemein als $\left[VO_2.aq\right]^+$ oder in vereinfachter Schreibweise

nur als VO_2^+ formuliert.

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion zwischen Polyvanadationen und Hydroxycarbonsäuren bzw. Polyalkoholen mit Hilfe verschiedener physikalischchemischer Meßmethoden untersucht. Es wird versucht, instabile oder bisher unbekannte Polyvanadationen, die eventuell als Zwischenstufe im Verlauf von Kondensationsvorgängen beim Ansäuern von Vanadatlösungen auftreten, durch Komplexbildung abzufangen und zu charakterisieren. Von besonderem Interesse ist das Komplexbildungsvermögen der in saurer Lösung beständigen Vanadinylionen $\left[VO_2.aq\right]^+$. Da diese Kationen stark acide kondensationsfähige Hydroxylgruppen besitzen, ist die Frage zu prüfen, inwieweit sie als freie Kationen überhaupt zu einer echten Komplexbildung befähigt sind, oder ob die Reaktion mit den Liganden nur durch eine Kondensation zustande kommt.

Als Untersuchungsmethoden in Lösung gelangen hauptsächlich zur Anwendung die Spektralphotometrie und die Konduktometrie. Die spektralphotometrischen Titrationen wurden mit dem Spektralphotometer "Eppendorff" durchgeführt und nach der Methode der molaren Verhältnisse ausgewertet. Zur Messung der Leitfähigkeit diente ein Konduktoskop, Typ E 365 B, der Firma Metrohm (Herisau). Die Molekulargewichte wurden salzkryoskopisch im Glaubersalz-Eis- oder Kaliumnitrat-Eis-Eutektikum durch Auswertung der Auftaukurven bzw. in der Ultrazentrifuge nach der Gleichgewichtsmethode bestimmt.

Bei den Versuchen wurde das Natriummetavanadat der Firma

E. Merck (Darmstadt) verwendet. Das Salz wurde umkristallisiert, bei 120°C getrocknet, und durch ferrometrische Titration der theoretische Vanadingehalt ermittelt. Schleimsäure, Weinsäure, Chinasäure, Mandelsäure und die Zuckeralkohole Xylit, Dulcit, Mannit und Sorbit waren ebenfalls Präparate der Firma Merck.

II. Komplexbildung der Polyvanadationen mit Hydroxycarbonsäuren und Zuckeralkoholen

A) Komplexbildung mit Weinsäure

1. Bisher bekannte Ergebnisse

Vanadin(IV)-Weinsäurekomplexe sind schon seit längerer Zeit bekannt und bearbeitet, dagegen existiert bisher nur wenig Literatur über Vanadin(V)-Weinsäureverbindungen.

T. L. Ramachar [15] untersuchte die optische Drehung von D- und L-Weinsäurelösungen in Gegenwart von Vanadinsäure und beobachtete, daß Mischungen von optisch aktiver Weinsäure und Natriummetavanadat eine Drehung zeigen, die dem Drehungsvermögen der verwendeten Weinsäuren entgegengesetzt ist. Die Drehung der Mischung nimmt dabei mit steigender H^+-Ionenkonzentration stufenweise ab. P. Souchay [16] studierte die Änderung des pH-Wertes von weinsäurehaltigen Natriummetavanadatlösungen in Abhängigkeit von der Verdünnung und formulierte zwei komplexe Tartratovanadationen $\left[C_4H_3(VO_2)O_6\right]^{2-}$ und $\left[C_4H_2(VO_2)_2O_6\right]^{2-}$.

S. Prasad und L. Prasad Pandey [17] titrierten konduktometrisch

$NaVO_3$-Lösungen mit Weinsäure und umgekehrt und erhielten jeweils drei Schnittpunkte im Leitfähigkeitsdiagramm bei den Verhältnissen $NaVO_3 : H_2C_4H_4O_6 = 2 : 1$; $1 : 1$ und $1 : 2$, die mit der Bildung von drei verschiedenen Komplexen gedeutet werden.

K. B. Jatzimirki und W. Je. Kalinina [18] untersuchten die katalytische Aktivität von fünfwertigem Vanadin in Gegenwart von L-Weinsäure bei der Oxidationsreaktion von KJ mit $KBrO_3$ in saurer Lösung und leiteten aus kinetischen Messungen die Existenz zweier Vanadin(V)-Weinsäurekomplexe der Zusammensetzung $\left[VO_2HC_4H_4O_6\right]$ und $\left[VO_2(C_4HH_4O_6)_2\right]^-$ ab.

S. Bodforss und G. Wennberg [19] führten polarimetrische Messungen an tartrathaltigen Metavanadatlösungen durch. NH_4VO_3 reagierte mit $NaHC_4H_4O_6$ unter Bildung eines $1 : 1$- und mit $H_2C_4H_4O_6$ eines $2 : 1$-Komplexes. Der $2 : 1$-Komplex wurde von den Autoren auch spektralphotometrisch nachgewiesen.

D. K. Mullick et al. [20] studierten mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen die Reaktion von freier Dekavanadinsäure und Weinsäure in Abhängigkeit von der Zeit und stellten fest, daß beide Säuren miteinander reagieren im molaren Verhältnis $2 : 1$, bezogen auf monomere Vanadinsäure, zu einer rotgefärbten, nur sehr kurze Zeit beständigen komplexen Säure. Spektralphotometrische Untersuchungen und pH-Messungen von B. N. Ghosh et al. [21] an Lösungen aus freier Dekavanadinsäure und Weinsäure bestätigten die Ergebnisse der obengenannten Autoren und zeigten außerdem, daß die komplexe

2 : 1-Säure eine stärkere Säure sein muß, als die Dekavanadinsäure und die Weinsäure.

2. Reaktion der Metavanadationen

Durch spektralphotometrische Titration von $NaVO_3$-Lösungen mit Weinsäure werden zwei tiefrot gefärbte Komplexe der Zusammensetzung $NaVO_3$: $H_2C_4H_4O_6$ = 2 : 1 und 1 : 1 nachgewiesen. Weinsäurereichere Komplexe, z. B. ein 1 : 2-Komplex, sind aufgrund dieser Untersuchungen nicht nachweisbar.

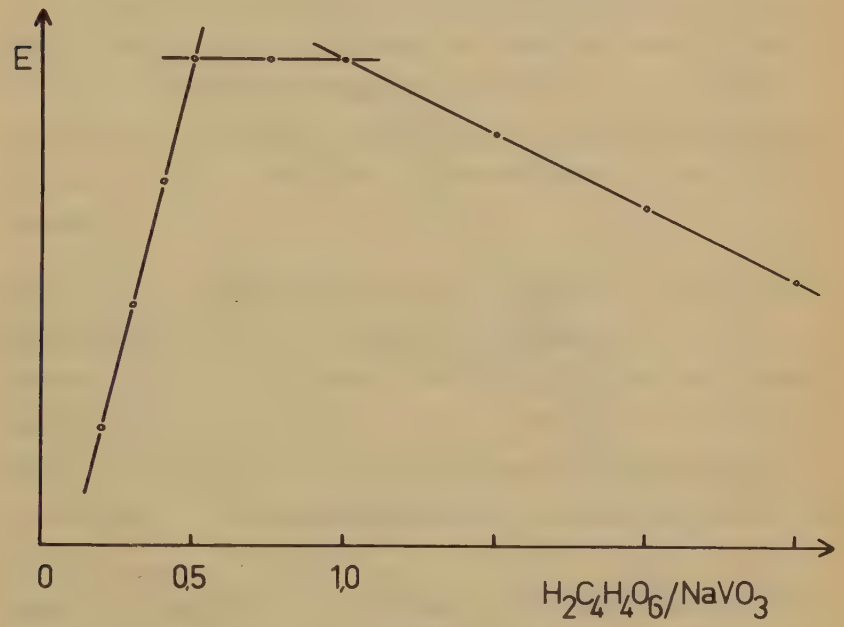


Abb. 1. Spektralphotometrische Titration von 10 ml m/30 $NaVO_3$ mit m/30 Weinsäure in 1 m $NaClO_4$, Titrationsvolumen*) = 50 ml, λ = 520 mμ

*) Titrationsvolumen = 50 ml bedeutet: jeweils aufgefüllt auf 50 ml.

Eine analoge konduktometrische Titration ergibt ebenfalls zwei Schnittpunkte bei den gleichen molaren Verhältnissen. Das Leitfähigkeitsdiagramm zeigt nach Bildung des 1 : 1-Komplexes bei weiterer Zugabe von Weinsäure keinen linearen Anstieg der Leitfähigkeit, sondern anstelle einer Überschußgeraden eine leicht gekrümmte Kurve.

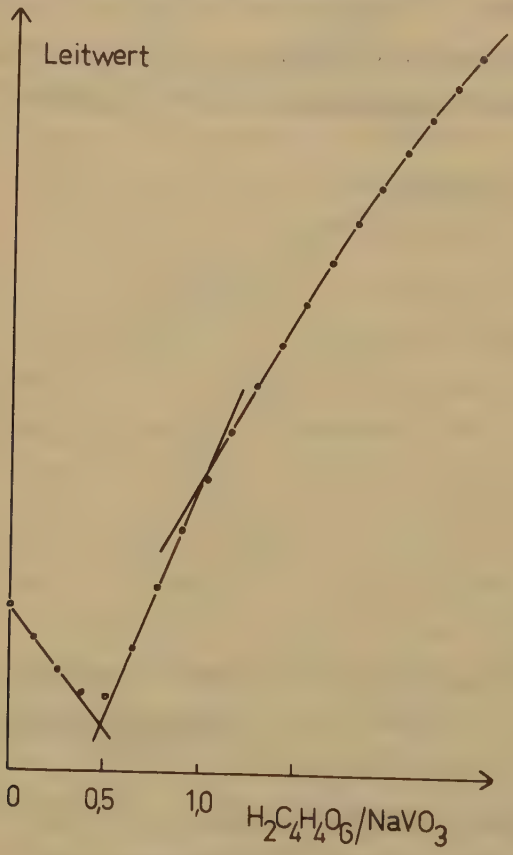


Abb. 2. Konduktometrische Titration von 40 ml m/10 $NaVO_3$ mit 1 m Weinsäure.

S. Prasad und L. Prasad Pandey [17] legen fälschlicherweise in diesen gekrümmten Kurvenabschnitt des Diagramms noch einen Schnittpunkt, den sie mit der Bildung eines 1 : 2-Komplexes deuten.

Aus spektralphotometrischen und konduktometrischen Messungen läßt sich jeweils nur das kleinste Zahlenverhältnis ermitteln, in dem zwei Reaktionspartner miteinander reagieren. Das kleinste Zahlenverhältnis gibt nur die Bruttozusammensetzung der Verbindung an, die wahre Zusammensetzung kann jedoch auch ein ganzes Vielfaches davon betragen. Um die Größe des Kondensationsgrades des Vanadins in den Weinsäurekomplexen zu ermitteln, wurden Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentrifuge und salzkryoskopische Messungen durchgeführt.

Für den 2 : 1-Komplex wurde in der Ultrazentrifuge ein Molekulargewicht von 580 ermittelt. Salzkryoskopische Untersuchungen [22] im Glaubersalz-Eis-Eutektikum ergaben einen Kondensationsgrad von 3,55. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Zusammensetzung des Komplexes besser durch das Verhältnis 4 : 2 wiedergegeben wird, wie folgende Betrachtung zeigt:
Das gute Komplexbildungsvermögen der Weinsäure beruht auf der Fähigkeit ihrer alkoholischen Hydroxylgruppen, mit amphoteren Hydroxyden bzw. schwachen Säuren unter Wasseraustritt zu kondensieren. So bilden sich z. B. der Fehlingkomplex [23] und die Tartratoboratkomplexe [24]. Reagiert nun ein Tetra-

vanadation mit zwei Molekülen Weinsäure unter Austritt von vier Molekülen Wasser, so berechnet sich das Molekulargewicht des 4 : 2-Komplexes zu 624.

Beide Bestimmungsmethoden ergaben für einen 4 : 2-Komplex zu niedrige Werte. Komplexbildungsreaktionen in Lösung sind immer Gleichgewichtsreaktionen. In der Lösung liegen folglich der Komplex, Tetravanadationen und Tartrationen vor. Die Anwesenheit der Ausgangskomponenten bewirken je nach Größe des Dissoziationsgrades des Komplexes eine Verringerung des Ergebnisses der Ultrazentrifugenmessung bzw. durch Erhöhung der Teilchenzahl (i) eine Erniedrigung des Kondensationsgrades p bei salzkryoskopischen Bestimmungen ($p = 1/i$).

Molekulargewichtsbestimmungen des 1 : 1-Komplexes in der Ultrazentrifuge liefern keine reproduzierbaren Ergebnisse, da sich die Lösungen während der langen Versuchsdauer (3 Tage) durch Reduktion des Vanadin(V) teilweise zersetzen. Salzkryoskopische Messungen [22] erbrachten einen mittleren Kondensationsgrad von 1,22. Dieses Ergebnis zeigt, daß der 1 : 1-Komplex monomer ist. Aufgrund des zu hohen Wertes muß er in Lösung im Gleichgewicht mit dem 4 : 2-Komplex und freier Weinsäure vorliegen. Das bedingt eine Verminderung der Teilchenzahl und somit eine Erhöhung des Kondensationsgrades.

Spektralphotometrische und konduktometrische Messungen zeigen, daß Metavanadationen und Tartrationen nicht miteinander reagieren. Die Bildung der tiefrot gefärbten Komplexe erfolgt demnach nur in Gegenwart von Wasserstoffionen.

Titriert man spektralphotometrisch Lösungen, die Tetravanadationen und Tartrationen im Verhältnis 1 : 2 (Kurve a) und 1 : 4 (Kurve b) enthalten, entsprechend der Zusammensetzung der nachgewiesenen 4 : 2- und 1 : 1-Vanadin(V)-Weinsäure-Komplexe, so erhält man den in Abbildung 3 dargestellten Kurvenverlauf (siehe Seite 12).

Kurve a zeigt ein erstes Reaktionsprodukt bei den Molverhältnissen $H^+ : V_4O_{12}^{4-} : C_4H_4O_6^{2-} = 2 : 1 : 2$. Offensichtlich reagiert nur je eine Hydroxylgruppe der beiden Tartrationen mit dem Tetravanadation zum Komplexion I.

$$V_4O_{12}^{4-} + 2\left[C_4H_2O_4(OH)_2\right]^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{I}}{\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4OH)_2\right]^{6-}} + 2H_2O \qquad (1)$$

Eine Verknüpfung der beiden restlichen alkoholischen Hydroxylgruppen in 1 mit dem Tetravanadatrest erfolgt nach weiterer Zugabe von H^+ bei dem Molverhältnis $H^+ : V_4O_{12}^{4-} : C_4H_4O_6^{2-} = 4 : 1 : 2$. Durch intramolekulare Wasserabspaltung bildet sich das Komplexion II.

$$\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4OH)_2\right]^{6-} + 2H^+ \overset{\text{I}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{II}}{\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4)_2\right]^{4-}} + 2H_2O \qquad (2)$$

Überschüssige H^+-Ionen führen durch Anlagerung an die freien Carboxylatgruppen in II zur Bildung der komplexen Säure III (vgl. Kurve a, $H^+/V_4O_{12}^{4-} = 8$).

$$\underset{\text{II}}{\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4)_2\right]^{4-}} + 4H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{III}}{H_4\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4)_2\right]} \qquad (3)$$

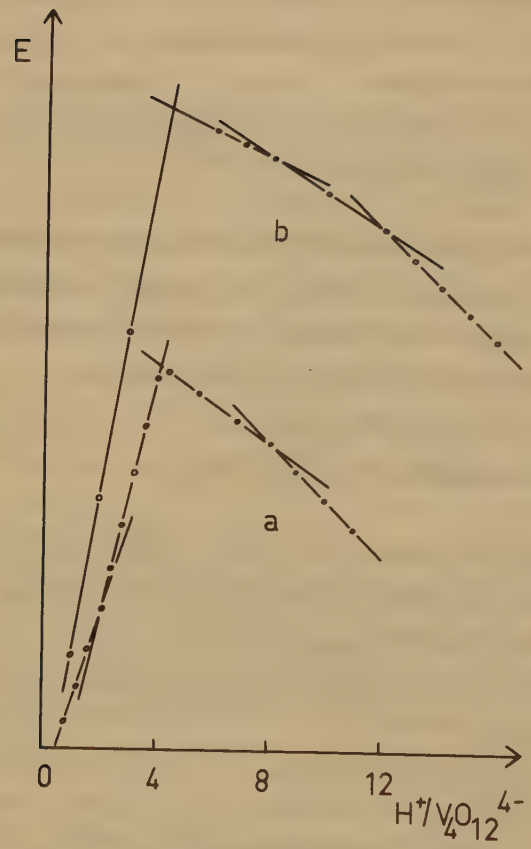


Abb. 3. Spektralphotometrische Titration mit $HClO_4$ in 1 m $NaClO_4$:
(a) von 20 ml m/30 $NaVO_3$ und 10 ml m/30 $Na_2C_4H_4O_6$,
(b) von 10 ml m/30 $NaVO_3$ und 10 ml m/30 $Na_2C_4H_4O_6$,
Titrationsvolumen = 50 ml, λ = 510 mμ.

Zur Bildung der freien Säure III werden pro Mol $V_4O_{12}^{4-}$ 8 Mole H^+ benötigt. Dieses Molverhältnis würde auch zur Umwandlung des Metavanadats in monomere Vanadinylionen VO_2^+ ausreichen. Der Schnittpunkt ließe sich also auch mit der Bildung eines komplexen Divanadinyltartrates $\left[(VO_2)_2C_4H_4O_6\right]$ deuten, in dem das VO_2^+-Ion durch eine Komplexbindung an eine Carboxylatgruppe im Tartration gebunden ist. Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentrifuge ergaben den Wert 530. Der theoretische Wert für III berechnet sich zu 628. Folglich müssen in der Lösung neben III auch niedermolekulare Anteile, wie z. B. komplexe Divanadinyltartrate vorliegen.

In Abb. 3 zeigt Kurve b die Bildung des 1 : 1-Komplexes aus Metavanadationen und Tartrationen bei Zugabe von $HClO_4$. Der erste Schnittpunkt liegt bei den molaren Verhältnissen $H^+ : V_4O_{12}^{4-} : C_4H_4O_6^{2-} = 4 : 1 : 4$ und entspricht dem komplexen Ion IV.[x)]

$$V_4O_{12}^{4-} + 4C_4H_4O_6^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons 4\left[H_2VO_4(C_4H_3O_5)\right]^{2-} \quad (4)$$
$$\text{IV}$$

---

x) In Metavanadatlösungen konnten neben Tetra- und Trivanadationen auch monomere Vanadationen $H_2VO_4^-$ nachgewiesen werden. Aus der geringen Breite von kernmagnetischen Resonanzspektren wird von O. W. Howarth und R. E. Richards [25)] abgeleitet, daß das monomere Vanadation VO_3^- als VO_4-Tetraeder vorliegt und in Lösung als $H_2VO_4^-$ existiert. Es ist deshalb sinnvoller, das 1 : 1-Komplexion IV nicht nach P. Souchay [16)] als $\left[VO_2(C_4H_3O_6)\right]^{2-}$, sondern als $\left[H_2VO_4(C_4H_3O_5)\right]^{2-}$ zu formulieren.

Als Zwischenstufe wird erst das 4 : 2-Komplexion II gebildet, das sofort mit überschüssigen Tartrationen zum 1 : 1-Komplexion IV reagiert:

$$\underset{\text{II}}{\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4)_2\right]^{4-}} + 2C_4H_4O_6^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons 4\underset{\text{IV}}{\left[H_2VO_4(C_4H_3O_5)\right]^{2-}} \qquad (5)$$

Diese Reaktion wurde spektralphotometrisch verfolgt durch Titration des 4 : 2-Komplexions II mit Tartrationen. Ein Schnittpunkt in Abb. 4 bei dem Molverhältnis $C_4H_4O_6^{2-}$: II = 2 zeigt die Bildung des 1 : 1-Komplexions IV an.

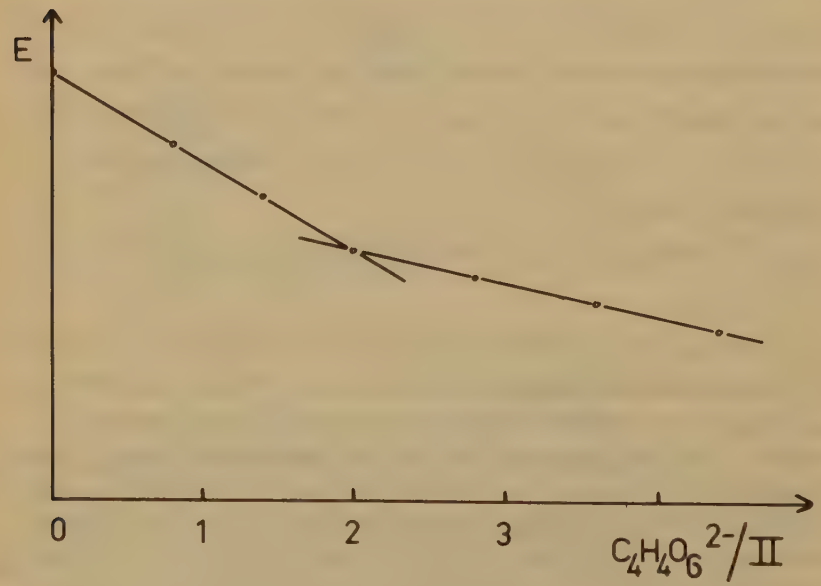


Abb. 4. Spektralphotometrische Titration von II (10 ml m/30 $NaVO_3$ und 5 ml m/30 $H_2C_4H_4O_6$) mit $Na_2C_4H_4O_6$ in 1m $NaClO_4$. Titrationsvolumen = 50 ml, λ = 546 mμ

Offenbar bildet sich bei Reaktion (5) intermediär erst ein instabiles 4 : 4-Komplexion. Durch Hydrolyse wird dann die V-O-V-Bindung im Tetravanadatrest dieses Ions gespalten unter Bildung des monomeren Komplexions IV.

Unter Berücksichtigung des gemessenen Verbrauchs an H^+ nach Gleichung (4) läßt sich IV nur als Kondensationsprodukt aus Hydrogentartrationen $HC_4H_4O_6^-$ und monomeren Vanadationen $H_2VO_4^-$, die die Acidifikation eines Metavanadates besitzen, formulieren. Dieser Befund wird bestätigt durch den alkalischen Abbau von IV in Metavanadat- und Tartrationen. In Umkehrung von Gleichung (4) wird hierfür bei der konduktometrischen Titration ein Äquivalent OH^- pro Grammatom Vanadin benötigt.

Eine weitere Zugabe von H^+-Ionen führt zur Bildung von mono- und diprotonierten Stufen des Komplexions IV:

$$\left[H_2VO_4(C_4H_3O_5)\right]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{V}{\left[H_2VO_4(HC_4H_3O_5)\right]^-} \qquad (6)$$

$$\left[H_2VO_4(HC_4H_3O_5)\right]^- + H^+ \rightleftharpoons \underset{VI}{\left[H_2VO_4(H_2C_4H_3O_5)\right]} \qquad (7)$$

V ließe sich auch als komplexes Vanadinyltartration $\left[VO_2(C_4H_4O_6)\right]^-$ deuten. Die Menge H^+, die nach Gleichung (4) und (6) zur Bildung von V notwendig ist, würde auch ausreichen, um Metavanadationen in Vanadinylionen VO_2^+ umzuwandeln, die anschließend mit Tartrationen eine Komplexbindung zum $\left[VO_2(C_4H_4O_6)\right]^-$ eingehen könnten. Der alkalische Abbau eines komplexen Vanadinyltartrations zum Meta- bzw. Divanadat

erfordert pro Grammatom Vanadin zwei bzw. drei Äquivalente OH^-:

$$\left[VO_2(C_4H_4O_6)\right]^- \rightleftharpoons VO_2^+ + C_4H_4O_6^{2-} \quad (8)$$

$$4VO_2^+ + 8OH^- \rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-} + 4H_2O \quad (9)$$

$$V_4O_{12}^{4-} + 4OH^- \rightleftharpoons 2V_2O_7^{4-} + 2H_2O \rightleftharpoons 4HVO_4^{2-} \quad (10)$$

Bekanntlich verläuft jedoch Reaktion (9) über die verschieden protonierten Dekavanadationen. Das Ion $V_{10}O_{28}^{6-}$ wird sehr langsam von OH^- in einer von der Hydroxylionenkonzentration abhängigen Zeitreaktion abgebaut. Bei kontinuierlicher Zugabe von OH^- während einer konduktometrischen Titration wird dementsprechend das Dekavanadation nur unvollständig umgewandelt und die Lösung bleibt gelb gefärbt. Man erhält infolgedessen einen Schnittpunkt im Leitfähigkeitsdiagramm vor Erreichen des wahren Endpunktes der Abbaureaktion.

Da bei der konduktometrischen Titration des Komplexions V mit OH^- die Lösung vollständig entfärbt wird und zur Umwandlung in das Divanadat die berechnete Menge OH^- (3 Äquivalente) verbraucht wird, läßt sich V nur als protonierte Stufe von IV formulieren, in dem ein Proton an eine Carboxylatgruppe angelagert ist. Der Abbau des Divanadats bzw. die Deprotonierung des Monovanadations HVO_4^{2-} zum Orthovanadation VO_4^{3-} ist konduktometrisch nicht erfaßbar.

Die konduktometrische Titration von VI mit Basen läßt im Leitfähigkeitsdiagramm Schnittpunkte nach Zugabe von 1, 2 und 4 Äquivalenten OH^- erwarten, entsprechend der stufenweisen

Neutralisation der beiden Carboxylgruppen und dem Abbau des Tartratovanadats zum Divanadat. Man erhält jedoch nur Schnittpunkte nach 1,3 bzw. 4 Äquivalenten. Der zu geringe Verbrauch von Alkali zur Neutralisation der zweibasigen Säure VI läßt sich mit einer teilweisen Umlagerung von VI in ein komplexes Vanadinylhydrogentartration $\left[VO_2(HC_4H_4O_6)\right]$ deuten, das sich wie eine einbasige Säure verhält und zur Bildung aus Metavanadat- und Tartrationen die gleiche Menge H^+ verbraucht wie VI (3 Äquivalente H^+ pro $NaVO_3$). Die experimentelle Bestätigung dieser Annahme lieferten folgende konduktometrischen Untersuchungen:

Kurve a in Abb.5 (siehe Seite 18) zeigt den Verlauf der Titration des komplexen Vanadinylhydrogentartrates VII mit OH^- nach einer Alterungszeit der rotgefärbten Komplexlösung von 5 Minuten. Der Komplex liegt als einbasige Säure vor. Das schwach saure Proton des freien Hydrogentartrations $HC_4H_4O_6^-$ ist infolge Komplexbildung stark acid geworden. Der Schnittpunkt $OH^-/VO_2^+ = 1$ ist auf die Neutralisation dieses Protons zurückzuführen:

$$\underset{\text{VII}}{\left[VO_2(HC_4H_4O_6)\right]} + OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{VIII}}{\left[VO_2(C_4H_4O_6)\right]^-} + H_2O \qquad (11)$$

Das Komplexion VIII steht infolge Dissoziation im Gleichgewicht mit Vanadinyl- und Tartrationen.

$$\underset{\text{VIII}}{\left[VO_2(C_4H_4O_6)\right]^-} \rightleftharpoons VO_2^+ + C_4H_4O_6^{2-} \qquad (12)$$

Bei weiterer Zugabe von OH^- erfolgt die teilweise Umwandlung der Vanadinylionen in Meta- bzw. Monovanadationen. Da die

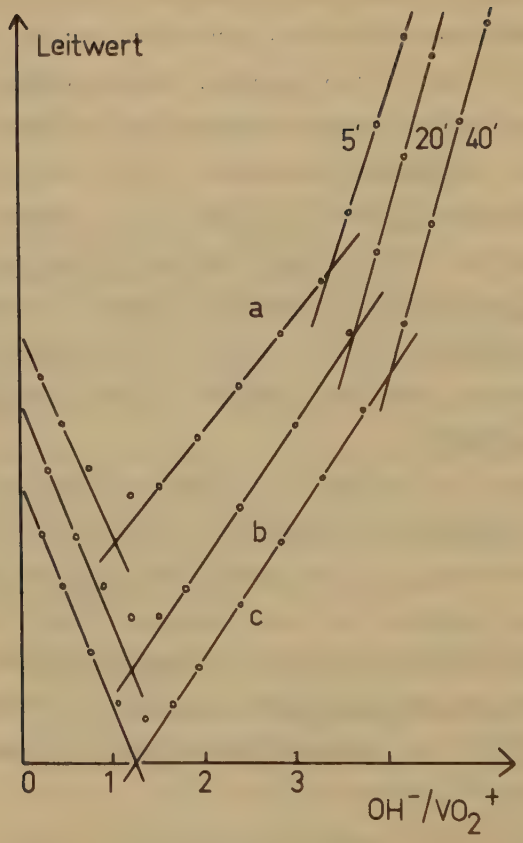


Abb.5. Konduktometrische Titration mit NaOH von $\left[VO_2(HC_4H_4O_6)\right]$, bereitet aus einer 30 Minuten gealterten VO_2^+-Lösung (10 ml m/30 $NaVO_3$ + 20 ml m/30 $HClO_4$) und 10 ml m/30 $NaHC_4H_4O_6$, nach einer Alterungszeit der Komplexlösung von 5 (a), 20 (b) und 40 (c) Minuten.

Reaktion über das Dekavanadation $V_{10}O_{28}^{6-}$ führt, ist diese Umwandlung unvollständig. Die Lösung ist infolge nicht umgesetzten Dekavanadats gelb gefärbt. Der Schnittpunkt im Leitfähigkeitsdiagramm liegt vor Erreichen des wahren Endpunktes bei $OH^-/VO_2^+ = 3,4$. Zunehmende Alterungszeit bewirkt eine Verschiebung des Verhältnisses OH^-/VO_2^+ in Richtung des theoretischen Wertes 4,0. Die Farbe der austitrierten Lösungen ist heller und nach einer Alterungszeit von 40 Minuten farblos (Kurve c, Abb. 5). Es hat sich ein Gleichgewicht zwischen dem einbasigen komplexen Vanadinylhydrogentartrat VII und der zweibasigen Tartratovanadinsäure VI eingestellt. Die Leitfähigkeitsdiagramme von VI und VII zeigen die gleichen Schnittpunkte bei der Titration mit OH^-. Offenbar erfolgt eine Umlagerungsreaktion über die komplexen Anionen V und VIII.

$$\underset{\text{V}}{\left[H_2VO_4(HC_4H_3O_5)\right]^-} \rightleftharpoons \underset{\text{VIII}}{\left[VO_2(C_4H_4O_6)\right]^-} + H_2O \qquad (13)$$

Die Alterungszeit bewirkt demnach eine Verschiebung des Gleichgewichtes (13) zugunsten des Anions V, sodaß ein quantitativer Abbau der gealterten Komplexlösung von VII mit OH^- erfolgen kann.

Aufgrund dieser Reaktionen kann man den Kurvenverlauf erklären, den man bei der konduktometrischen Titration einer Metavanadatlösung mit Weinsäure erhält (Abb. 2). Die zuerst sinkende Leitfähigkeit ist mit der Bildung des 4 : 2-Komplexions II zu deuten, welches eine kleinere Leitfähigkeit aufgrund der geringeren Beweglichkeit hat.

$$V_4O_{12}^{4-} + 2H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons \underset{II}{\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4)_2\right]^{4-}} + 4H_2O \qquad (14)$$

Der zweite ansteigende Ast bis zur Bildung des 1 : 1-Komplexions V deutet auf ein Freiwerden von Protonen hin. Komplex II wird in Komplex V mit einer freien Carboxylgruppe überführt, die gemäß Gleichung (16) H^+-Ionen unter Bildung von IV abdissoziieren kann.

$$\underset{II}{\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4)_2\right]^{4-}} + 2H_2C_4H_4O_6 + 4H_2O \rightleftharpoons 4\,\underset{V}{\left[H_2VO_4(HC_4H_3O_5)\right]^{-}} \qquad (15)$$

$$\underset{V}{\left[H_2VO_4(HC_4H_3O_5)\right]^{-}} \rightleftharpoons \underset{IV}{\left[H_2VO_4(C_4H_3O_5)\right]^{2-}} + H^+ \qquad (16)$$

Die gekrümmte Kurvenform in Abb. 2 nach Bildung des 1 : 1-Komplexes V ist auf die steigenden Mengen Weinsäure zurückzuführen, die die Dissoziation des monoprotonierten Komplexes V zurückdrängt. S. Prasad und L. Prasad Pandey [17] legen fälschlicherweise in diesen gekrümmten Kurvenabschnitt des Diagramms einen Schnittpunkt, den sie mit der Bildung eines weinsäurereicheren 1 : 2-Komplexes deuten.

3. Reaktion der Vanadinylionen

Die Reaktion der verschiedenen Polyvanadationen in saurer Lösung mit Tartrationen wurde spektralphotometrisch untersucht. Die Extinktionswerte nehmen in Abhängigkeit von der Zeit zu, wobei die Lösungen sich gleichzeitig intensiver rot färben. Da die untersuchten Vanadationen schwach gelb bis orange gefärbt sind, findet offenbar eine Komplexbildungs-

reaktion statt. Die Zeitabhängigkeit ist durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen in saurer Lösung beständigen Vanadationen bedingt.

Tabelle I: Durchlässigkeitsunterschiede (Δ D) zwischen reinen Vanadatlösungen und tartrathaltigen Vanadatlösungen ($NaVO_3$: $C_4H_4O_6^{2-}$ = 2 : 1) nach Zugabe steigender Mengen $HClO_4$ bei konstanter Alterungszeit, λ = 520 mμ, $c_{Vanadin} = 4.10^{-3}$ molar.

$HClO_4$: $NaVO_3$	Vanadin als	Δ D%
0,4 : 1	$V_{10}O_{28}^{6-}$	0,6
0,5 : 1	$HV_{10}O_{28}^{5-}$	0,8
0,6 : 1	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	1,0
0,8 : 1		1,5
1 : 1	$H_6V_{10}O_{28}$.	14,5
2 : 1	VO_2^+	60,0

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß mit steigender Wasserstoffionenkonzentration bei konstantem Molverhältnis $NaVO_3/C_4H_4O_6^{2-}$ die Durchlässigkeitsunterschiede der Lösungen zunehmen. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration nimmt demzufolge auch die Komplexbildung zu, erkennbar an einer tiefer werdenden Rotfärbung der Lösungen. Der geringe Absorptionsunterschied zwischen den Lösungen, die die Dekavanadationen $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$ und $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ enthalten und den entsprechenden Lösungen nach Zusatz von Tartrationen zeigt, daß das Dekavanadation und seine protonierten Stufen nicht direkt mit Tartrationen reagieren. In stark sauren Lösungen, beginnend von der

Stufe der Dekavanadinsäure, nimmt dagegen die Extinktion sprunghaft zu. Da in stark sauren Lösungen das Gleichgewicht zugunsten der Bildung von Vanadinylkationen verschoben ist, kann man folgern, daß eine Komplexbildungsreaktion in saurer Lösung zwischen monomeren Vanadinylkationen und Tartrationen stattfindet. Die zeitliche Abhängigkeit dieser Komplexbildungsreaktion ist auf die bekanntlich langsame Gleichgewichtseinstellung zwischen Dekavanadationen und Vanadinylkationen zurückzuführen und erklärt gleichzeitig die geringfügige Rotfärbung tartrathaltiger Dekavanadatlösungen, da solche Lösungen schon geringe Mengen an (direkt reagierenden) Vanadinylkationen im Gleichgewicht enthalten.

Zur Untersuchung der Reaktion zwischen VO_2^+ und Weinsäure gelangten gealterte perchlorsaure Natriummetavanadatlösungen. Zur Verschiebung des Gleichgewichtes

$$H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+ \rightleftharpoons 10VO_2^+ + 8H_2O \qquad (17)$$

in Richtung des VO_2^+ wurden Lösungen verwendet, die zwei Mole H^+ mehr pro Grammatom Vanadin enthalten, als theoretisch zur Umwandlung des Metavanadats in VO_2^+ notwendig sind. Wesentlich größere Mengen Perchlorsäure verhindern die Komplexbildungsreaktion.

Durch spektralphotometrische (Abb. 6 siehe Seite 23) und konduktometrische (Abb. 7 siehe Seite 24) Untersuchungen konnten 4 Komplexe der Zusammensetzung VO_2^+ : $H_2C_4H_4O_6$ = 4 : 1; 2 : 1; 1 : 1 und 1 : 2 nachgewiesen werden. Da in stark sauren Lösungen nur das monomere Teilchen VO_2^+ existiert, können die Komplexe nur von diesem Ion abgeleitet werden.

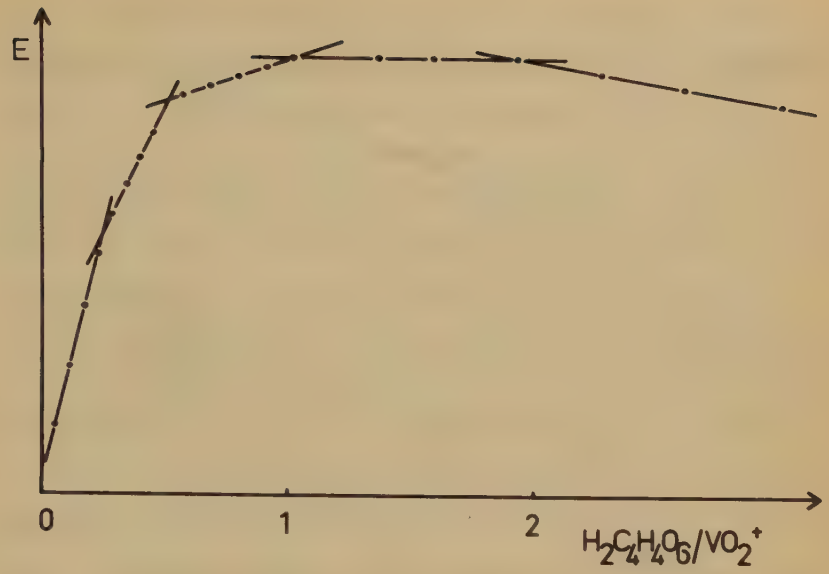


Abb. 6. Spektralphotometrische Titration von 10 ml m/30 VO_2^+ (1 Mol $NaVO_3$ + 4 Mole $HClO_4$) mit Weinsäure in 1 m $NaClO_4$, Titrationsvolumen = 50 ml, λ = 480 mμ.

Die Bildung des 4 : 1-Komplexes zeigt, daß alle vier reaktionsfähigen Gruppen der Weinsäure durch Komplexbildung abgesättigt sind. Das Vanadinylion ist als Kation, das acide Hydroxylgruppen enthält (vgl. Einleitung), somit in der Lage, sowohl mit den alkoholischen Hydroxylgruppen zu kondensieren als auch eine Komplexbindung mit den Carboxylatgruppen einzugehen. Infolge der Komplexbindung mit den Carboxylatgruppen müssen bei der Bildung des 4 : 1-Komplexes Wasserstoffionen in Freiheit gesetzt werden. Die Leitfähigkeitskurve der konduktometrischen

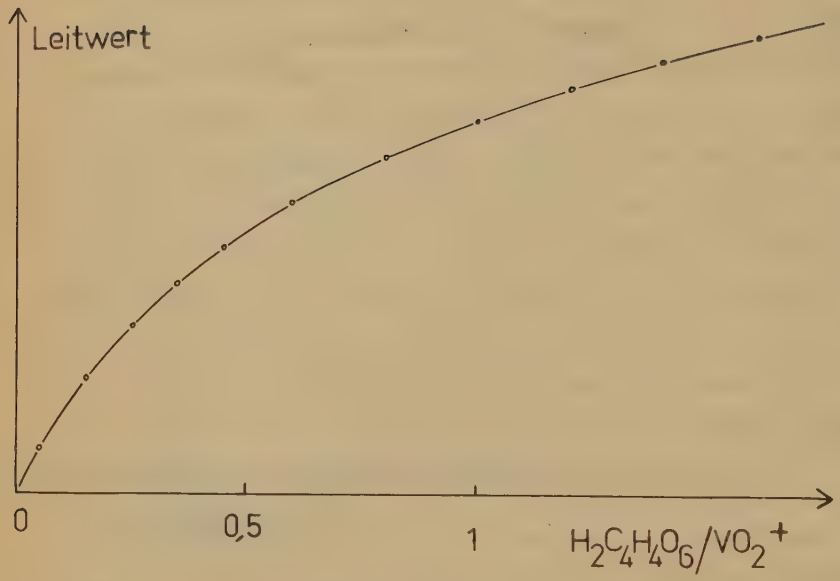


Abb. 7. Konduktometrische Titration von 20 ml m/30 VO_2^+ (1 Mol $NaVO_3$ + 4 Mole $HClO_4$) mit Weinsäure.

Titration von Vanadinyllösungen mit Weinsäure zeigt dementsprechend zu Beginn einen steilen Anstieg (Abb. 7). Im weiteren Verlauf flacht die Kurve nach der Bildung des 4 : 1-Komplexes stark ab.

Der alkalische Abbau des 4 : 1-Komplexes in Tartrat- und Monovanadationen ist unvollständig, da der Komplex Vanadinylionen enthält, deren Reaktion mit OH^- zu Dekavanadationen führt, die die austitrierten Lösungen gelb färben.

Die weinsäurereicheren Komplexe 2 : 1; 1 : 1 und 1 : 2 werden

von OH^- vollkommen entfärbt unter Bildung von freien Tartrat- und Monovanadationen, wobei die theoretisch erforderliche Menge OH^- verbraucht wird. Da die Untersuchungen nur in Lösung durchgeführt wurden, kann keine exakte Aussage darüber gemacht werden, welcher Art die Verknüpfung der Vanadinylionen mit der Weinsäure in den Komplexen 2 : 1; 1 : 1 und 1 : 2 ist. Da diese Komplexe einerseits durch Alkali quantitativ zu farblosen Ionen abgebaut werden, andererseits die Dissoziation der Carboxylgruppe im Weinsäuremolekül in stark saurer Lösung zurückgedrängt wird, ist es wahrscheinlicher, daß bei den 2 : 1- und 1 : 1-Komplexen bevorzugt eine Kondensation über die Hydroxylgruppen erfolgt.

Im 1 : 2-Komplex wird dagegen eine Bindung des VO_2^+-Ions an je eine Carboxylatgruppe von zwei Hydrogentartrationen angenommen. Eine Kondensation des Vanadinylions mit je einer alkoholischen Hydroxylgruppe der beiden Weinsäuremoleküle ist unwahrscheinlich, da sich ein solcher Komplex schon bevorzugt in schwach saurer Lösung bilden müßte, was spektralphotometrisch jedoch nicht nachgewiesen werden konnte (vgl. Abb. 1).

Die Reaktion freier Dekavanadinsäure mit Weinsäure haben B. N. Ghosh et al. [21] spektralphotometrisch und potentiometrisch verfolgt. Sie wiesen eine rot gefärbte Komplexsäure der molaren Zusammensetzung Vanadin(V) : Weinsäure = 2 : 1 nach. Sie ist in Lösung stärker dissoziiert als die Dekavanadinsäure und die Weinsäure. Der Endpunkt der Reaktion, es handelt sich hier ebenfalls um eine Zeitreaktion, war durch den höchsten Extinktionswert gekennzeichnet. Der Vergleich

der absoluten Extinktionswerte der von den indischen Autoren gefundenen Säure mit dem der komplexen 4 : 2-Säure III ergab, daß es sich um die gleiche Verbindung handelt.

Ebenfalls durch Vergleich der absoluten Extinktionswerte konnte gezeigt werden, daß bei weiterer Zugabe von H^+-Ionen zur komplexen Säure III diese in den 2 : 1-Komplex gespalten wird, der durch Reaktion von Vanadinylionen mit Weinsäure im stark sauren Medium gebildet wird. Da Dekavanadinsäure keine Komplexe mit Weinsäure bildet, muß die Reaktion über die Vanadinylionen laufen, die primär aus Dekavanadinsäure und Weinsäure gebildet werden:

$$H_6V_{10}O_{28} + 5H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons 10VO_2^+ + 5C_4H_4O_6^{2-} + 8H_2O \qquad (18)$$

Die Vanadinylionen werden dem Gleichgewicht durch Reaktion mit den Tartrationen entzogen unter Bildung des sauren 2 : 1-Komplexes:

$$4VO_2^+ + 2C_4H_4O_6^{2-} \underset{-\,4H_2O}{\overset{+\,4H_2O}{\rightleftharpoons}} 2 \quad \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{H-C-O-VO}_3\text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{V-O-C-H} \\ \text{COOH} \end{array} \qquad (19)$$

Der 2 : 1-Komplex dimerisiert unter intermolekularer Wasserabspaltung zur komplexen 4 : 2-Säure III

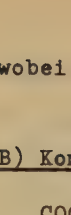
$$2 \quad \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{H-C-O-VO}_3\text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{V-O-C-H} \\ \text{COOH} \end{array} \underset{+\,4H_2O}{\overset{-\,4H_2O}{\rightleftharpoons}} H_4\left[V_4O_{12}(C_4H_2O_4)_2\right] \qquad (20)$$

III

Die Beständigkeit der in stark saurer Lösung nachgewiesenen Vanadinylkomplexe ist im Gegensatz zu den in schwach saurer Lösung existierenden 4 : 2- und 1 : 1-Tartratovanadatkomplexen wesentlich geringer. Die Verbindungen zersetzen sich leicht,

wobei es zur Reduktion des Vanadin(V) zum Vanadin(IV) kommt.

B) Komplexbildung mit Schleimsäure



Schleimsäure $H_2C_6H_8O_8$ ist eine Polyhydroxydicarbonsäure. Ihre Konfiguration entspricht der des Dulcits aus der Reihe der Hexite. Die experimentelle Handhabung ist insofern schwierig, als sie in kaltem Wasser schwer löslich ist. Als zweibasige Säure bildet sie mit NaOH ein Dinatriumsalz $Na_2C_6H_8O_8$, welches sehr leicht löslich ist und zur Anwendung kam. Wie Natriumtartrat reagiert auch dieses Salz ohne Säurezugabe nicht mit Metavanadationen.

Die spektralphotometrischen Titrationen von Metavanadatlösungen mit Schleimsäure wurden so durchgeführt, daß die Metavanadationenkonzentration konstant blieb. Der Lösung wurden steigende Mengen des Dinatriumsalzes der Schleimsäure und anschließend äquivalente Mengen Perchlorsäure ($2H^+$ pro $C_6H_8O_8^{2-}$) zugesetzt. Die Lösungen färbten sich orangerot, was auf eine Komplexbildungsreaktion der Metavanadationen mit Schleimsäure zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu den Tartratovanadaten sind die Vanadin(V)-Schleimsäure-Komplexe schon in neutraler bis schwach saurer Lösung nur kurze Zeit beständig. Es tritt Reduktion des Vanadin(V) zum Vanadin(IV) unter Grünfärbung der Lösung ein. Höhere Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, besonders die der H^+-Ionen, und Lichteinwirkung beschleunigen die Reduktion.

Durch spektralphotometrische Titration von $NaVO_3$-Lösungen mit Schleimsäure konnten drei orangerot gefärbte Komplexe der Zusammensetzung $NaVO_3$: $H_2C_6H_8O_8$ = 2 : 1; 1 : 1 und 1 : 2 nachgewiesen werden.

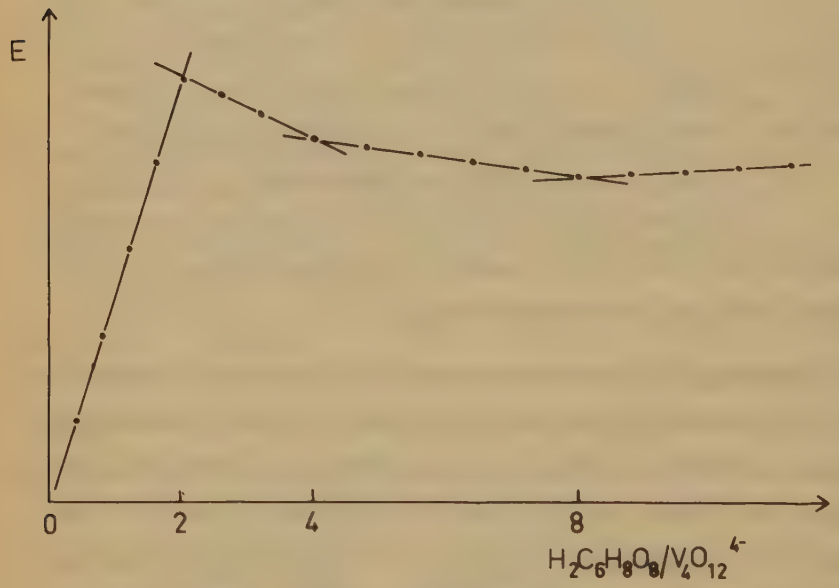


Abb. 8. Spektralphotometrische Titration von 10 ml m/30 $NaVO_3$ mit Schleimsäure in 1 m $NaClO_4$, Titrationsvolumen = 50 ml, λ = 492 mμ

Eine konduktometrische Titration ist aufgrund der geringen Löslichkeit der Schleimsäure in Wasser nicht durchführbar. Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentrifuge zur Ermittlung der Größe des Kondensationsgrades des Vanadins in den Schleimsäurekomplexen konnten wegen der langen Versuchs-

dauer (1 - 3 Tage) und der geringen Haltbarkeit der Lösungen nicht erfolgen. Da die Reduktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerniedrigung verringert wird, boten salzkryoskopische Bestimmungen im Glaubersalz-Eis-Eutektikum die besten Voraussetzungen für eine exakte Bestimmung des Kondensationsgrades p des Vanadins in den Komplexen. Es wurden verschieden konzentrierte Lösungen der 2 : 1- und 1 : 1-Komplexe aus Natriummetavanadat und Schleimsäure hergestellt, und jeweils die Gefrierpunktserniedrigung ΔT in Abhängigkeit von der totalen Vanadinkonzentration ($c_{Vanadin}$ = 0,04 bis 0,4 Mole Vanadin/ 1000 g H_2O) gemessen. Da die untersuchten Komplexlösungen einen pH > 4 haben, kann der Anteil der Gefrierpunktsdepression, der von den Wasserstoffionen in der Lösung hervorgerufen wird, bei der Auswertung der Messung vernachlässigt werden.

Für den 2 : 1-Komplex wurde ein Kondensationsgrad p des Vanadins von 5,08 gefunden. Dieser Wert zeigt, daß der Komplex in Wirklichkeit die Zusammensetzung eines 4 : 2-Komplexes besitzt. Der gegenüber dem theoretischen Wert 4,0 zu hoch gefundene ist auf die Anwesenheit von höher aggregierten Dekavanadationen zurückzuführen. Beim konduktometrischen Abbau des 4 : 2-Komplexes mit OH^- zeigen die austitrierten Lösungen die charakteristische gelbe Farbe der Dekavanadationen. Der Äquivalenzpunkt entspricht aus diesem Grunde nicht dem theoretischen Wert und liegt, grob abgeschätzt, ca 20% zu niedrig. Der 4 : 2-Komplex ist ein sehr schwacher Komplex und deshalb zum Teil rückläufig in seine Ausgangskomponenten

dissoziiert. Da die Lösungen einen pH≈5 besitzen, können die Metavanadationen zu Dekavanadationen kondensieren. Es stellt sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem 4 : 2-Komplex und den Dekavanadationen ein.

Salzkryoskopische Bestimmungen an Lösungen des 1 : 1-Komplexes erbrachten für p den Wert 1,08. Dieser Komplex ist wie der 1 : 1-Tartratovanadatkomplex monomer.

Der Verbrauch an H^+ zur Bildung der nachgewiesenen 4 : 2; 1 : 1 und 1 : 2-Vanadat-Schleimsäure-Komplexe läßt sich spektralphotometrisch ermitteln, indem man Lösungen mit Perchlorsäure titriert, die $V_4O_{12}^{4-}$ und $C_6H_8O_8^{2-}$ im molaren Verhältnis 1 : 2; 1 : 4 bzw. 1 : 8 enthalten. Das Titrationsdiagramm ähnelt Abb. 3 bei der analogen Bildung der Vanadat-Weinsäure-Komplexe.

Die Vorgänge, die sich beim Ansäuern einer überschüssige $C_6H_8O_8^{2-}$ enthaltenden Metavanadatlösung abspielen, verlaufen in analoger Weise wie die Bildung der Tartratovanadationen aus Metavanadat- und Tartrationen in Gegenwart von H^+, nur daß in tartrathaltiger Metavanadatlösung kein 1 : 2-Komplex gebildet wird. In einer ersten Reaktionsstufe kondensiert je eine alkoholische Hydroxylgruppe von zwei Anionen $C_6H_8O_8^{2-}$ mit dem Tetravanadation zum 4 : 2-Komplexion I.

$$V_4O_{12}^{4-} + 2C_6H_8O_8^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{I}}{\left[V_4O_{12}(C_6H_7O_7)_2\right]^{6-}} + 2H_2O \qquad (21)$$

Bei weiterer Zugabe von H^+ spaltet I intramolekular Wasser ab, indem jeweils eine zweite alkoholische Hydroxylgruppe der beiden Schleimsäurereste mit dem Tetravanadatrest in I kondensiert.

$$\underset{\text{I}}{\left[V_4O_{12}(C_6H_7O_7)_2\right]^{6-}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{II}}{\left[V_4O_{12}(C_6H_6O_6)_2\right]^{4-}} + 2H_2O \qquad (22)$$

Das entstehende 4 : 2-Komplexion II läßt sich auch aufgrund des H^+-Verbrauchs als protoniertes Anion I deuten, das zwei freie Carboxylgruppen enthält. Die starke Farbvertiefung, die bei der Bildung von II auftritt, spricht gegen ein diprotoniertes 4 : 2-Komplexion I, da im Polyanionenbereich eine Protonierungsreaktion normalerweise nur zu einer geringfügigen Extinktionserhöhung führt. Im Fall der protonierten Tartratovanadationen wird sogar eine Farberniedrigung beobachtet (Abb. 3). Die konduktometrische Titration mit OH^- gibt ebenfalls keinen Hinweis für das Vorliegen eines protonierten Anions. Protonierte Stufen des 4 : 2-Komplexions II können auch in Gegenwart überschüssiger H^+-Ionen nicht nachgewiesen werden, da in diesem Medium II hydrolytisch unter Bildung von Dekavanadationen gespalten wird.

Das 4 : 2-Komplexion II reagiert mit überschüssigen $C_6H_8O_8^{2-}$ zum 1 : 1-Komplexion III.

$$\underset{\text{II}}{\left[V_4O_{12}(C_6H_6O_6)_2\right]^{4-}} + 2C_6H_8O_8^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons 4\underset{\text{III}}{\left[H_2VO_4(C_6H_7O_7)\right]^{2-}} \qquad (23)$$

Wasserstoffionen werden bei dieser Reaktion nicht verbraucht. Reaktion (23) entspricht der analogen Bildung des 1 : 1-Tartratovanadations IV durch Umsatz des 4 : 2-Komplexions II mit $C_4H_4O_6^{2-}$ (vgl. Reaktion (5)).

Das komplexe Ion III ist auch durch spektralphotometrische Titration von Lösungen, die $V_4O_{12}^{4-}$ und $C_6H_8O_8^{2-}$ in dem molaren Verhältnis 1 : 4 enthalten, mit $HClO_4$ nachweisbar. In der ersten Reaktionsstufe erfolgt Kondensation zum Ion III:

$$V_4O_{12}^{4-} + 4C_6H_8O_8^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons 4\underbrace{\left[H_2VO_4(C_6H_7O_7)\right]^{2-}}_{III} \qquad (24)$$

Bei weiterer Zugabe von H^+ wird ein Proton an eine Carboxylatgruppe in III angelagert. Der schwach saure Charakter der gebildeten Carboxylgruppe konnte durch konduktometrische Titration mit Alkali nachgewiesen werden.

$$\underbrace{\left[H_2VO_4(C_6H_7O_7)\right]^{2-}}_{III} + H^+ \rightleftharpoons \underbrace{\left[H_2VO_4(HC_6H_7O_7)\right]^{-}}_{IV} \qquad (25)$$

Aufgrund des vorliegenden Verhältnisses $V_4O_{12}^{4-} : H^+ = 1 : 8$ (vgl. Gleichungen (24) und (25)), ließe sich IV auch als Vanadinyl-Schleimsäure-Komplex gemäß folgenden Gleichungen formulieren:

$$V_4O_{12}^{4-} + 8H^+ \rightleftharpoons 4VO_2^+ + 4H_2O \qquad (26)$$

$$VO_2^+ + C_6H_8O_8^{2-} \rightleftharpoons \left[VO_2(C_6H_8O_8)\right]^- \qquad (27)$$

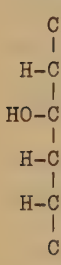
Der alkalische Abbau eines Vanadinylkomplexions würde über die Stufe der orangefarbenen Dekavanadationen führen und wäre deshalb unvollständig. Die austitrierten Lösungen sind jedoch farblos, sodaß das komplexe Ion IV nur als kondensiertes Anion formuliert werden kann.

In Lösungen mit der Konzentration $c_{Vanadin} = 10^{-3}$ m/l konnte kein diprotoniertes Produkt des monomeren Komplexions III nachgewiesen werden. K. B. Jatzimirski und W. Je. Kalinina [18] haben aufgrund von kinetischen Untersuchungen über die katalytische Aktivität des fünfwertigen Vanadins bei der Redoxreaktion KJ - $KBrO_3$ in sehr verdünnten Lösungen die Existenz eines Schleimsäurekomplexes mit der Formulierung $\left[VO_2(C_6H_9O_8)\right]$ nachgewiesen. Bei der geringen Konzentration $c_{Vanadin} = 3.10^{-6}$ m/l bei pH = 2,8 - 3,2 enthalten die von den Autoren untersuchten Lösungen sicher Vanadinylionen. In Analogie zu den 1 : 1-Vanadinyltartraten wird diese Verbindung nicht als echter Vanadinylkomplex vorliegen, sondern als Anion, in dem ein monomeres Vanadation über eine alkoholische Hydroxylgruppe mit dem Anion der Schleimsäure verknüpft ist.

Der 1 : 2-Vanadin(V)-Schleimsäure-Komplex ist nur in Lösung bei einem pH≈2,5 nachweisbar. Da in diesem pH-Gebiet die Lösung Vanadinylionen im Gleichgewicht enthält, läßt sich der 1 : 2-Komplex nur als komplexes Vanadinylion $\left[VO_2(HC_6H_8O_8)_2\right]^-$ formulieren.

Die Umsetzung von Schleimsäure mit den in sauren Lösungen beständigen Vanadinylionen erbrachte durch spektralphotometrische Titration keine reproduzierbaren Ergebnisse. Die Reduktionswirkung der Schleimsäure ist in stark saurer Lösung so groß, daß schon nach kurzer Zeit eine Verfärbung der Lösung erfolgt.

C) Komplexbildung mit Sorbit



D-Sorbit gehört als Hexit zur Gruppe der Zuckeralkohole. Nach F. Preuss [26] bilden sich beim Ansäuern von Metavanadatlösungen in Gegenwart von überschüssigem Sorbit dunkelrot gefärbte Polyvanadat-Sorbit-Komplexe. Lösungen dieser Komplexe zeichnen sich durch sehr große Haltbarkeit aus. Eine Reduktion des Vanadin(V) zum Vanadin(IV) ist auch bei höheren Konzentrationen ($c_{Vanadin} \approx 0{,}5$ m) nach Monaten nicht feststellbar, wenn Lichteinwirkung vermieden wird.

Erste Arbeiten zur Ermittlung der Zusammensetzung und Größe eines dunkelroten Polyvanadat-Sorbit-Komplexes führte J. Simon [27] durch. Er wies durch konduktometrische und potentiometrische Titrationen von Lösungen, die $NaVO_3$ und Sorbit in den molaren Verhältnissen 2 : 1 enthielten, mit HCl nach, daß zur Bildung dieses Komplexes 0,5 Äquivalente H^+ pro Mol $NaVO_3$ verbraucht werden.

Spektralphotometrische Titrationen sollten Aufschluß über das Vanadat-Sorbit-Verhältnis im Komplex bringen. J. Simon variierte die Sorbitmengen bei konstantem Verhältnis $H^+ : NaVO_3 = 0{,}5 : 1$. Er erhielt eine Kurve mit großem Übergangsgebiet. Durch Verlängerung der geraden Äste der Kurve ergab sich ein Schnittpunkt bei dem Verhältnis Sorbit : Vanadin = 2 : 3. Aus diesem Ergebnis folgerte J. Simon, daß eine merkliche Dissoziation des Komplexes

vorliegen muß und das gefundene Verhältnis auf einen oberen Grenzwert hindeutet. Der wahre Wert für das Verhältnis Sorbit : Vanadin muß niedriger liegen.

Weitere Aufschlüsse über die Zusammensetzung des Komplexes erhielt der Autor durch Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentrifuge und Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Die Molekulargewichtsbestimmung in der Ultrazentrifuge erbrachte den korrigierten Wert 720. J. Simon mußte den experimentellen Wert mathematisch korrigieren, da aufgrund der Eigendissoziation des Komplexes die Lösung Dekavanadationen enthält, die ebenfalls sedimentieren, sodaß eine Verfälschung des Wertes erfolgt. Das berechnete Molekulargewicht eines 4 : 2-Komplexes, der durch Kondensation eines Tetravanadations mit zwei Molekülen Sorbit unter Austritt von mindestens zwei Molekülen Wasser entsteht, beträgt 724.

J. Simon bestimmte ferner nach der Kapillarmethode [28] unter Verwendung des Radioisotops V-48 den Diffusionskoeffizienten des Polyvanadat-Sorbit-Anions. Das Molekulargewicht errechnet sich aus diesen gefundenen Daten zu 620 $\pm$ 100. Beide Methoden zeigen eindeutig die Existenz eines 4 : 2-Komplexions.

Aufbauend auf dieser Arbeit wurden spektralphotometrische Titrationen von Metavanadatlösungen mit einem so großen Sorbitüberschuß durchgeführt, daß die Dissoziation des Komplexes praktisch vollkommen zurückgedrängt wird. Es wurden Lösungen spektralphotometrisch mit $HClO_4$ titriert, die $NaVO_3$ und Sorbit im Verhältnis 1 : 30 enthalten. Dieses Verhältnis

war durch Bestimmung der absoluten Extinktion von Lösungen ermittelt worden, die $NaVO_3$ und $HClO_4$ im Verhältnis 2 : 1 enthielten; mit der Erhöhung des Sorbitgehaltes vom theoretischen Verhältnis des Komplexes $NaVO_3$: Sorbit = 2 : 1 bis zum Verhältnis 2 : 60 war eine Erhöhung der Extinktion bis zu einem konstanten Wert festgestellt worden. Spektralphotometrische Titrationen bei diesem Vanadat-Sorbit-Verhältnis mit $HClO_4$ ergaben zwei Schnittpunkte bei den Verhältnissen H^+ : $NaVO_3$ = 1 : 2 und 1 : 1. (Abb. 9, Kurve a)

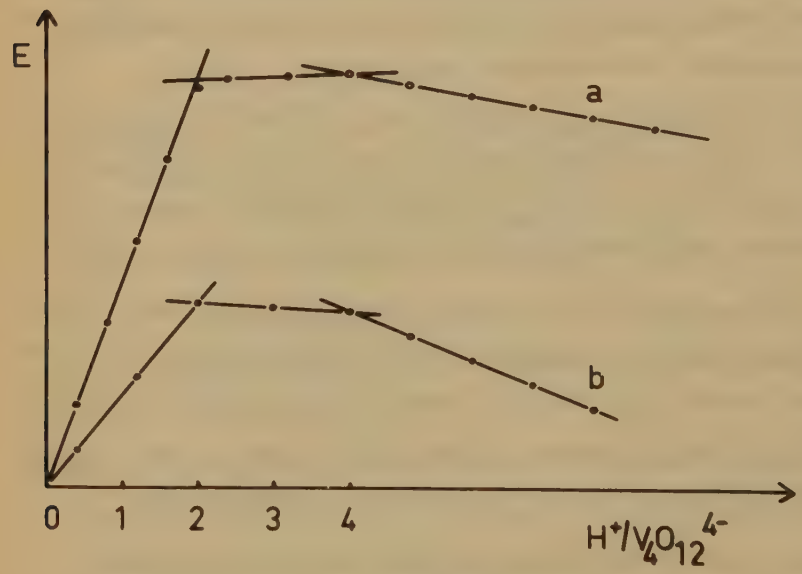


Abb. 9. Spektralphotometrische Titration von 10 ml m/30 $NaVO_3$ mit $HClO_4$ in 1 m $NaClO_4$: (a) in Gegenwart von überschüssigem Sorbit, (b) ohne Sorbit, Titrationsvolumen = 50 ml, λ = 492 mμ

Kurve b in Abb. 9 zeigt zum Vergleich die Titration einer Metavanadatlösung mit $HClO_4$ ohne Sorbitzusatz. Es werden bei den gleichen Verhältnissen $H^+ : NaVO_3 = 1 : 2$ und $1 : 1$ die beiden Dekavanadatstufen $HV_{10}O_{28}^{5-}$ und $H_6V_{10}O_{28}$ erfaßt.

In der Ultrazentrifuge wurden Molekulargewichtsbestimmungen an Metavanadatlösungen durchgeführt, die Sorbit im gleichen großen Überschuß (Sorbit : $NaVO_3 = 30 : 1$) enthielten und mit Salzsäure, entsprechend den beiden Schnittpunkten in Kurve a (Abb. 9) angesäuert waren. Lösungen mit dem Molverhältnis $H^+ : NaVO_3 = 1 : 2$ erbrachten den Wert M = 680, mit dem Verhältnis $H^+ : NaVO_3 = 1 : 1$ den Wert M = 700. Diese Ergebnisse stimmen mit den von J. Simon gefundenen korrigierten Werten überein. Da beide Lösungen das gleiche Molekulargewicht liefern, erfolgt keine Weiterkondensation des 4 : 2-Komplexes im Sorbitüberschuß zu einem sorbitreicheren Komplex bei Zugabe von mehr als 0,5 Äquivalenten H^+ pro Mol $NaVO_3$. Die Unveränderlichkeit des Molekulargewichtes beweist, daß der zweite Schnittpunkt lediglich durch Protonierung des 4 : 2-Komplexes bewirkt wird. Die konduktometrische Titration mit OH^- von Lösungen des 4 : 2-Komplexes, bereitet aus $NaVO_3$, überschüssigem Sorbit und Perchlorsäure ($HClO_4 : NaVO_3 = 1 : 1$), zeigt der auf Seite 38 abgebildete Kurvenverlauf.

Der Schnittpunkt beim Verhältnis $OH^- : V_4O_{12}^{4-} = 2 : 1$ zeigt tatsächlich zwei stark acide Wasserstoffionen, d. h. in saurer Lösung liegt ein diprotonierter 4 : 2-Polyvanadat-Sorbit-Komplex vor. Im Gegensatz zu den komplexen Tartratovandationen

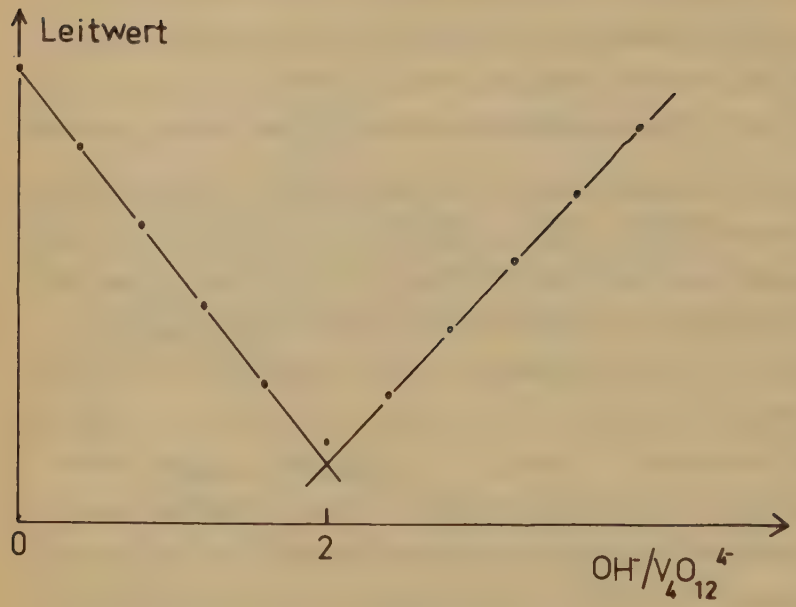


Abb. 10. Konduktometrische Titration einer Lösung des 4 : 2-Komplexes (20 ml m/30 $NaVO_3$ + 20 ml 1 m $C_6H_{14}O_6$ + 20 ml m/30 $HClO_4$) mit NaOH.

wird der 4 : 2-Sorbit-Komplex bei Zugabe weiterer OH^- nicht momentan zu Monovanadationen und Sorbit abgebaut. Der Komplex behält in den austitrierten Lösungen seine rote Farbe und ist demzufolge gegenüber Alkalien beständig. Man erhält im Leitfähigkeitsdiagramm (Abb. 10) nach der Neutralisation des diprotonierten Komplexes nur eine Überschußgerade, die allein durch die lineare Leitfähigkeitszunahme des zugesetzten Alkalihydroxids verursacht wird.

Die bisher abgehandelte Komplexbildungsreaktion der Metavanadationen mit Sorbit verlief nur unter Mitwirkung von Wasserstoffionen. Sorbit reagiert aber mit Metavanadationen auch ohne Säurezugabe zu schwach gelbgefärbten komplexen Verbindungen. J. Simon hat durch konduktometrische Titration von Metavanadatlösungen mit Sorbit einen Komplex der Bruttozusammensetzung $V_4O_{12}^{4-} : C_6H_{14}O_6 = 1 : 2$ nachgewiesen. Der Autor bestimmte in entsprechend zusammengesetzten, nicht angesäuerten Metavanadat-Sorbit-Lösungen den gleichen Diffusionskoeffizienten wie für das rotgefärbte 4 : 2-Komplexion. Offensichtlich erfolgt in neutraler Lösung die Bildung eines schwachgelb gefärbten 4 : 2-Komplexions, das sich bei Zugabe von H^+ in das rotgefärbte 4 : 2-Komplexion ohne Änderung der Molekülgröße umwandelt.

Bekanntlich existieren in Metavanadatlösungen nebeneinander tetramere und trimere Vanadationen, in untergeordnetem Maße auch dimere und monomere Vanadatspezies. Je nach Konzentration liegt das Gleichgewicht in stark verdünnten Lösungen auf der Seite der monomeren Vanadationen, in konzentrierteren Lösungen auf der Seite der tetrameren Polyvanadationen. Man kann nun annehmen, daß beim Verdünnen einer Metavanadatlösung die Bildung niederkondensierter Polyvanadationen primär durch hydrolytische Aufspaltung des ringförmigen Tetravanadations über ein kettenförmiges Tetravanadation $H_2V_4O_{13}^{4-}$ verläuft:

$$V_4O_{12}^{4-} + H_2O \rightleftharpoons H_2V_4O_{13}^{4-} \qquad (28)$$

Das kettenförmige Tetravanadation besitzt im Gegensatz zum ringförmigen zwei kondensationsfähige endständige Hydroxyl-

gruppen, die mit je einem Sorbitmolekül unter Bildung des schwach gelbgefärbten 4 : 2-Komplexions reagieren können. J. Simon formulierte folgende Gleichgewichtsreaktion:

$$H_2V_4O_{13}^{4-} + 2C_6H_{14}O_6 \rightleftharpoons \underset{\text{I}}{\left[V_4O_{13}(C_6H_{13}O_5)_2\right]^{4-}} + 2H_2O \qquad (29)$$

Spektralphotometrische Titrationen einer Metavanadatlösung mit Sorbit zeigen, daß noch ein weiterer schwach gelbgefärbter 1 : 1-Vanadat-Sorbit-Komplex existiert. Salzkryoskopische Untersuchungen im Kaliumnitrat-Eis-Eutektikum ergaben einen mittleren Kondensationsgrad von 1,02 für das Vanadin. Der nachgewiesene 1 : 1-Komplex liegt in Lösung monomer vor. Komplexion I erfährt offensichtlich in Gegenwart überschüssigen Sorbits eine weitere hydrolytische Spaltung zum monomeren Komplex II:

$$\left[V_4O_{13}(C_6H_{13}O_5)_2\right]^{4-} + 2C_6H_{14}O_6 + H_2O \rightleftharpoons 4\underset{\text{II}}{\left[HVO_4(C_6H_{13}O_5)\right]^{-}} \qquad (30)$$

Da Metavanadatlösungen auch stets geringe Mengen monomerer Vanadationen $H_2VO_4^-$ enthalten, läßt sich die Bildung des Komplexions II auch durch Kondensation eines $H_2VO_4^-$ mit einem Molekül Sorbit erklären:

$$H_2VO_4^- + C_6H_{14}O_6 \rightleftharpoons \underset{\text{II}}{\left[HVO_4(C_6H_{13}O_5)\right]^{-}} + H_2O \qquad (31)$$

In sorbithaltigen Metavanadatlösungen besteht je nach Sorbitkonzentration ein Gleichgewicht zwischen dem 4 : 2-Komplexion I und dem 1 : 1-Komplexion II. Beim Ansäuern dieser Lösungen bildet sich, wie Messungen in der Ultrazentrifuge

gezeigt haben, unabhängig vom Sorbitgehalt der gleiche dunkelrote 4 : 2-Polyvanadat-Sorbit-Komplex. Für seine Bildung lassen sich zwei mögliche Reaktionswege diskutieren:
Das in neutraler Lösung vorhandene kettenförmige 4 : 2-Komplexion I kondensiert bei Zugabe von 2 Äquivalenten H^+

1. unter Abspaltung von einem Mol Wasser zwischen den endständigen VO_4-Tetraedern unter Bildung eines Tetravanadatringes. Jedes Sorbitmolekül ist über eine Sauerstoffbrücke mit dem Vanadatring verknüpft.
2. jeweils mit einer zweiten alkoholischen Hydroxylgruppe der beiden Sorbitreste unter Austritt von zwei Molekülen Wasser mit den beiden noch nicht kondensierten VO_4-Tetraedern. In diesem Falle würde jeder VO_4-Tetraeder über eine Sauerstoffbrücke mit einem der beiden Sorbitmoleküle verbunden sein.

Dieser chelatartige Aufbau des 4 : 2-Komplexions III würde zugleich die große Beständigkeit des Ions gegenüber OH^- erklären.

$$\left[V_4O_{13}(C_6H_{13}O_5)_2\right]^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{III}}{\left[V_4O_{13}(C_6H_{12}O_4)_2\right]^{2-}} + 2H_2O \qquad (32)$$

schwach gelb — dunkelrot

Das Komplexion III bildet in Gegenwart von überschüssigen H^+-Ionen die diprotonierte Stufe IV, deren acide Wasserstoffionen durch konduktometrische Titration mit Alkali nachgewiesen werden konnten:

$$\left[V_4O_{13}(C_6H_{12}O_4)_2\right]^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{IV}}{H_2\left[V_4O_{13}(C_6H_{12}O_4)_2\right]} \qquad (33)$$

Aufgrund dieser Untersuchungen kann man das unbefriedigende Ergebnis der spektralphotometrischen Titration einer Metavanadatlösung mit Sorbit bei konstantem Verhältnis $H^+/V_4O_{12}^{4-}$ (2 : 1) von J. Simon erklären. Zu Beginn der Titration liegen kleine Sorbitmengen vor und das Gleichgewicht der Reaktion ist zugunsten der Bildung von Dekavanadationen verschoben. Mit steigendem Sorbitgehalt erfolgt eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Sorbit-Vanadat-Komplexes. Dabei tritt zusätzlich durch die Bildung des protonierten 4 : 2-Komplexes IV noch eine Konkurrenzreaktion auf. Diese Reaktionen müssen zwangsläufig den Kurvenverlauf der spektralphotometrischen Titration beeinflussen. Daher erhält man ein großes Übergangsgebiet und keinen sinnvollen Schnittpunkt.

Eine Komplexbildung zwischen den verschiedenen protonierten Dekavanadationen bzw. den in stark saurer Lösung existierenden Vanadinylionen VO_2^+ und Sorbit ist auf spektralphotometrischem Wege nicht nachweisbar.

D) Komplexbildung mit Chinasäure

Chinasäure ($HC_7H_{11}O_6$) ist eine Tetrahydroxy-cyclohexan-carbonsäure und besitzt nebenstehende Konstitution. Spektralphotometrische und konduktometrische Titration einer Natriummetavanadatlösung mit einer Lösung von chinasaurem Natrium zeigen, daß Metavanadationen und die Anionen der Chinasäure ohne Zusatz von H^+-Ionen unter Bildung eines farblosen Polyvanadat-

Chinasäure-Komplexes der Bruttozusammensetzung Vanadin(V) : $C_7H_{11}O_6^-$ = 2 : 1 reagieren. Das Molekulargewicht des Komplexes, in der Ultrazentrifuge ermittelt, beträgt 360 und deutet auf einen 2 : 1-Komplex hin, der durch Kondensation eines protonierten Divanadations mit einem Anion der Chinasäure unter Abspaltung von einem Mol Wasser entsteht (berechnetes Molekulargewicht 388).

Diese Reaktion beweist, daß in neutraler Metavanadatlösung infolge Hydrolyse protonierte Divanadationen im Gleichgewicht vorliegen müssen. Bisher gab es keine sicheren Anhaltspunkte für die Existenz diprotonierter Divanadationen.
J. F. Hazel et al. [29] nehmen aufgrund von potentiometrischen Untersuchungen das Hydrolysegleichgewicht

$$V_4O_{12}^{4-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2V_2O_7^{2-} \qquad (34)$$

an. L. G. Sillen et al. [1] haben in neuerer Zeit mit Hilfe von potentiometrischen Gleichgewichtsstudien eingehend die in Metavanadatlösungen existierenden Polyvanadationen untersucht und die Meßergebnisse nach der Computer-Methode "Letagrop" [30] analysiert. In verdünnten Lösungen konnten die Autoren als Hydrolyseprodukte neben $H_2VO_4^-$ nur die Divanadationen $V_2O_7^{4-}$ und $HV_2O_7^{3-}$ nachweisen.

Eine Formulierung des nachgewiesenen farblosen Divanadat-Chinasäure-Komplexes erscheint wenig sinnvoll, da aufgrund der vorliegenden experimentellen Daten nicht zu entscheiden ist, wieviele Protonen das Divanadation gebunden hat, das mit dem Anion der Chinasäure zum 2 : 1-Komplex kondensiert.

Anders verläuft jedoch die Reaktion zwischen Metavanadationen und dem Anion der Chinasäure in Gegenwart von Wasserstoffionen. Die Lösung wird orangefarben, und die spektralphotometrische Titration dieser Reaktion zeigt, daß Metavanadationen mit Chinasäure reagieren. Es treten Schnittpunkte bei folgenden Molverhältnissen auf: $HC_7H_{11}O_6$: $NaVO_3$ =

0,25 : 1; 0,5 : 1; 0,75 : 1; 1 : 1 und 2 : 1.

1 2 3 4 5

Die konduktometrische Titration mit Alkali von Lösungen, die $HC_7H_{11}O_8$ und $NaVO_3$ im Verhältnis 0,25 : 1, 0,5 : 1 und 0,75 : 1 enthielten, erbrachte keine sinnvollen Ergebnisse. Die austitrierten Lösungen zeigten die charakteristische gelbe Farbe der Dekavanadationen. Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentrifuge an den entsprechend zusammengesetzten Lösungen konnten nicht ausgewertet werden, da die theoretische Gerade $\log \frac{1}{r} \cdot \frac{dc}{dr}$, aufgetragen gegen r^2, stark gekrümmt, und eine korrekte Bestimmung des Anstiegs der Geraden nicht möglich war.

In Metavanadatlösungen, die weniger als ein Mol Chinasäure pro Mol $NaVO_3$ enthalten, existieren neben unbekannten, äußerst

---

Abb. 11. (siehe Seite 45) Spektralphotometrische Titration von 10 ml m/30 $NaVO_3$ mit $HC_7H_{11}O_6$ in 1 m $NaClO_4$, Titrationsvolumen = 50 ml, λ = 405 mμ

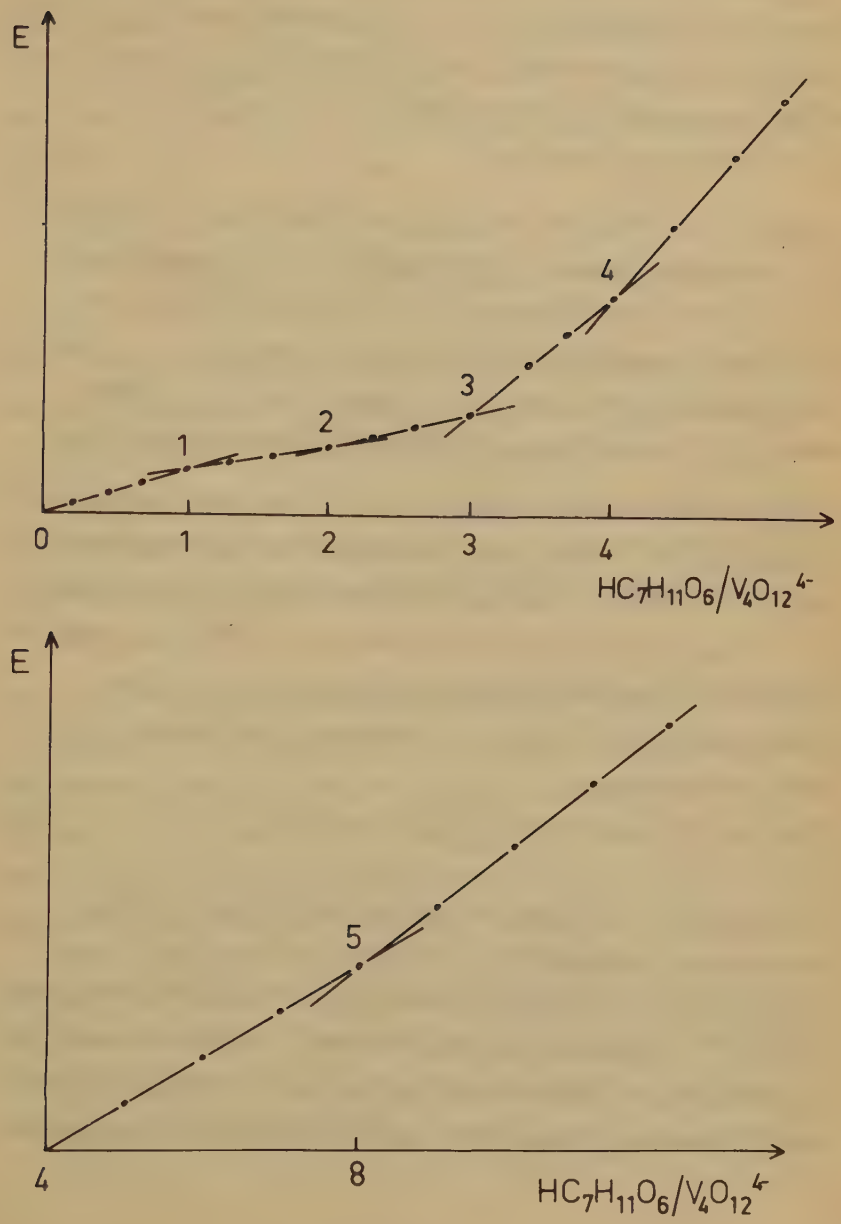


Abbildung 11

schwachen Polyvanadat-Chinasäure-Komplexen stets größere Mengen von Dekavanadationen. Die Dekavanadationenkonzentration nimmt mit steigendem Gehalt an Chinasäure ab. Auch aus diesem Grunde lassen sich die Schnittpunkte 1, 2 und 3 in Abb. 11 nicht quantitativ auswerten.

Lösungen, die $NaVO_3$ und $HC_7H_{11}O_6$ im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 enthalten, können konduktometrisch mit Alkali quantitativ zu farblosen Lösungen, die Monovanadationen und das Anion der Chinasäure enthalten, abgebaut werden, d. h. die Schnittpunkte 4 und 5 in Abb. 11 entsprechen der Bildung eines 1 : 1- und eines 1 : 2-Vanadat-Chinasäure-Komplexes.

Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentrifuge an Lösungen des 1 : 1-Komplexes erbrachten den Wert 285. Ein Komplex, der durch Kondensation eines monomeren Vanadations $H_2VO_4^-$ und eines Moleküls Chinasäure unter Abspaltung von mindestens einem Molekül Wasser entsteht, besitzt das Molekulargewicht 291. Der 1 : 1-Komplex liegt demnach in Lösung monomer vor.

$$V_4O_{12}^{4-} + 4HC_7H_{11}O_6 \rightleftharpoons 4\underbrace{\left[H_2VO_4(C_7H_{10}O_5)\right]^-}_{I} \qquad (35)$$

Lösungen des 1 : 2-Komplexes wurden salzkryoskopisch im Glaubersalz-Eis-Eutektikum vermessen. Der mittlere Kondensationsgrad p des Vanadins beträgt 0,93. Dieser Wert beweist, daß der 1 : 2-Komplex ebenfalls monomer ist und teilweise in Umkehrung seiner Bildungsreaktion in den 1 : 1-Komplex und freie Chinasäure dissoziiert. Der Gleichgewichtsvorgang ist

mit einer Zunahme der Teilchenzahl i verbunden und bedingt infolgedessen einen kleineren mittleren Kondensationsgrad als 1. Offensichtlich kondensiert der 1 : 1-Komplex in Gegenwart von überschüssiger Chinasäure mit einem weiteren Molekül Chinasäure zum 1 : 2-Komplex.

$$\underset{\text{I}}{\left[H_2VO_4(C_7H_{10}O_5)\right]^-} + HC_7H_{11}O_6 \rightleftharpoons H_2O + \underset{\text{II}}{\left[HVO_4(C_7H_{10}O_5)_2\right]^{2-}} + H^+ \qquad (36)$$

Durch konduktometrische Titration mit NaOH läßt sich zeigen, daß in Lösungen des 1 : 2-Komplexes keine freien Wasserstoffionen vorliegen. Man kann daher annehmen, daß das gemäß Gleichung (36) entstehende Proton an eine der beiden Carboxylatgruppen der Chinasäurereste im 1 : 2-Komplex angelagert ist und die dabei gebildete Carboxylgruppe schwach sauren Charakter besitzt.

Die Auswertung spektralphotometrischer und konduktometrischer Messungen ergibt, daß auch Dekavanadationen mit Chinasäure in die nachgewiesenen monomeren Komplexe überführt werden können. Der Reaktionsverlauf ist zeitabhängig, da nicht nur Hydroxylionen, sondern auch Wasserstoffionen nur außerordentlich langsam Dekavanadationen zu monomeren Vanadationen abbauen.

Durch spektralphotometrische und konduktometrische Titrationen der in stark sauren Vanadatlösungen existierenden monomeren Vanadinylkationen VO_2^+ mit Chinasäure konnte nachgewiesen werden, daß sie unter Bildung orangefarbener Komplexionen

miteinander reagieren. Die Meßergebnisse weisen keine gute Reproduzierbarkeit auf und sind aus diesem Grunde nicht exakt deutbar. Eine definierte Zusammensetzung der Komplexe läßt sich infolgedessen aufgrund dieser Untersuchungen nicht angeben.

Die konduktometrische Titration einer stark sauren Vanadinyllösung mit Chinasäure zeigt, daß bei der Reaktion von VO_2^+ mit Chinasäure Wasserstoffionen in Freiheit gesetzt werden. Offensichtlich reagiert das Vanadinylion auch mit der Carboxylgruppe der Chinasäure unter Ausbildung einer komplexen Bindung zwischen dem Vanadinylion VO_2^+ und der Carboxylatgruppe unter Freisetzung des Wasserstoffions. Weitere Aussagen über die in stark saurer Lösung vorliegenden Chinasäure-Komplexe mit VO_2^+-Kationen können nicht gemacht werden.

E) Komplexbildung mit Mandelsäure

Die Mandelsäure ist eine α-Hydroxy-phenylessigsäure (C_6H_5-CHOH-COOH).

Eine Reaktion der Mandelationen mit Metavanadationen konnte in neutraler Lösung durch spektralphotometrische Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Erst die Anwesenheit von Wasserstoffionen führt zur Bildung gelbgefärbter Komplexlösungen.

Bei der Reaktion von Metavanadationen mit Mandelsäure kann spektralphotometrisch die Bildung von drei Komplexen der

Bruttozusammensetzung $NaVO_3$: $HC_8H_7O_3$ = 2 : 1, 1 : 1 und 1 : 2 nachgewiesen werden.

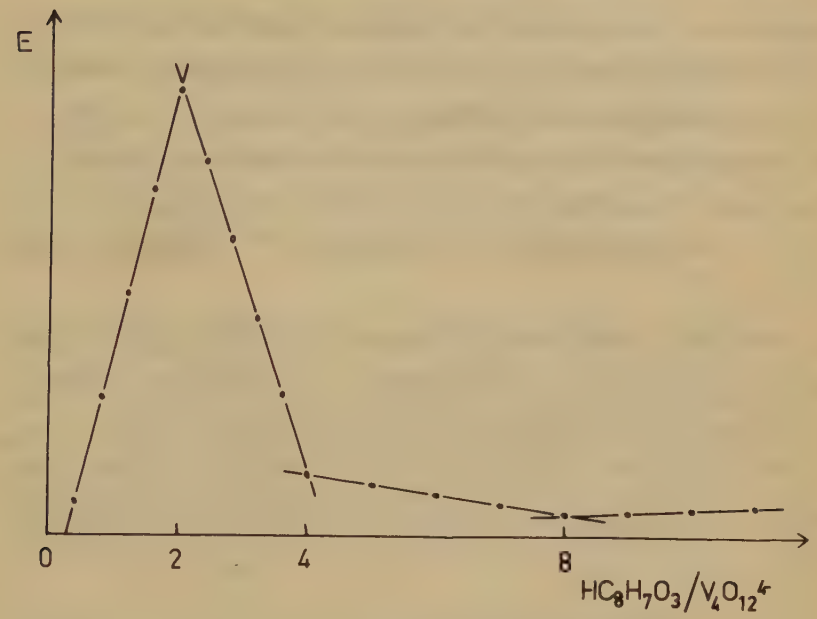


Abb. 12. Spektralphotometrische Titration von 10 ml m/30 $NaVO_3$ mit Mandelsäure in 1 m $NaClO_4$, Titrationsvolumen = 50 ml, λ = 436 mμ

Durch konduktometrische Titration mit OH^- werden diese Komplexe augenblicklich in Monovanadat- und Mandelationen umgewandelt. Die austitrierten Lösungen des 1 : 1- und 1 : 2-Komplexes sind farblos. Der 2 : 1-Polyvanadat-Mandelsäure-Komplex steht in Lösung im Gleichgewicht mit geringen Mengen Dekavanadationen, die die austitrierten Lösungen schwach gelb färben, d. h. der alkalische Abbau dieses Komplexes verläuft

nicht quantitativ.

Salzkryoskopische Untersuchungen an Lösungen des 2 : 1-Komplexes im Glaubersalz-Eis-Eutektikum ergaben einen mittleren Kondensationsgrad p von 3,79 für das Vanadin. Demnach liegt dieser Komplex in Lösung als 4 : 2-Komplexion I vor. Das Tetravanadation kondensiert mit zwei Molekülen Mandelsäure unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

$$V_4O_{12}^{4-} + 2HC_8H_7O_3 \rightleftharpoons \underset{\text{I}}{\left[V_4O_{12}(C_8H_6O_2)_2\right]^{4-}} + 2H_2O \qquad (37)$$

Die spektralphotometrische Titration mit $HClO_4$ von Lösungen, die $NaVO_3$ und $C_8H_7O_3^-$ im Verhältnis 2 : 1 enthalten, zeigt, daß neben dem 4 : 2-Komplexion I noch drei protonierte Stufen dieses Ions existieren. Abb. 13 zeigt den Verlauf der spektralphotometrischen Titration von I mit Perchlorsäure.

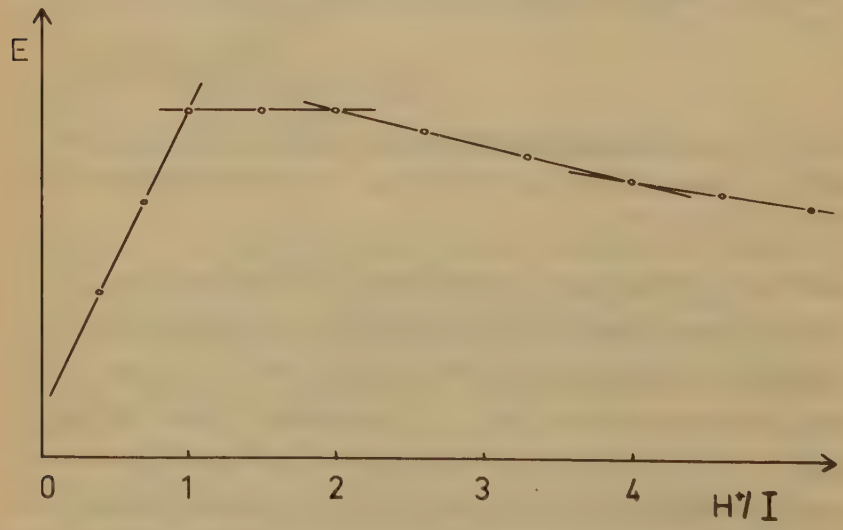


Abb. 13. Spektralphotometrische Titration von I (10 ml m/30 $NaVO_3$ + 5 ml m/30 $HC_8H_7O_3$) mit $HClO_4$ in 1 m $NaClO_4$, Titrationsvolumen = 50 ml, λ = 492 mμ

Man erhält Schnittpunkte im Diagramm nach Zugabe von 1, 2 und 4 Äquivalenten H^+ pro $\left[V_4O_{12}(C_8H_6O_2)_2\right]^{4-}$.

Da durch Komplexbildung bekanntlich die Acidität der Carboxylgruppe verstärkt wird und diese deshalb stärker dissoziiert ist als die der freien unkomplexierten Säure, werden vermutlich die Protonen primär an den Polyvanadatrest im Komplexion I angelagert.

$$\underset{\text{I}}{\left[V_4O_{12}(C_8H_6O_2)_2\right]^{4-}} + H^+ \rightleftharpoons \left[HV_4O_{12}(C_8H_6O_2)_2\right]^{3-} \qquad (38)$$

$$\left[HV_4O_{12}(C_8H_6O_2)_2\right]^{3-} + H^+ \rightleftharpoons \left[H_2V_4O_{12}(C_8H_6O_2)_2\right]^{2-} \qquad (39)$$

Erst in stärker saurer Lösung erfolgt eine Protonierung der beiden freien Carboxylatgruppen der Mandelatreste unter Bildung einer Polyvanadato-mandelsäure II.

$$\left[H_2V_4O_{12}(C_8H_6O_2)_2\right]^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{II}}{\left[H_2V_4O_{12}(HC_8H_6O_2)_2\right]} \qquad (40)$$

Die Reaktion freier Dekavanadinsäure mit Mandelsäure haben D. K. Mullick et al. [20] konduktometrisch und polarimetrisch verfolgt. Sie wiesen die Existenz einer schwach gelbgefärbten Komplexsäure der Zusammensetzung Vanadin(V) : Mandelsäure = 2 : 1 nach. Der Endpunkt der Komplexbildungsreaktion, die wieder eine Zeitreaktion ist, wird durch einen konstanten Leitfähigkeitswert gekennzeichnet. Der spektralphotometrische Vergleich der absoluten Extinktionswerte zeigt, daß die von den indischen Autoren nachgewiesene Komplexsäure identisch ist mit der Polyvanadatomandelsäure II. Bekanntlich bilden Dekavanadationen keine Komplexe mit Hydroxycarbonsäuren.

Offensichtlich führt die Reaktion der Dekavanadinsäure mit der Mandelsäure über die Tetravanadationen zum komplexen Ion II. Die Zeitabhängigkeit der von D. K. Mullick et al. untersuchten Komplexbildungsreaktion beruht auf der langsamen Gleichgewichtseinstellung zwischen Deka- und Tetravanadationen. Diese Umsetzung ähnelt der Reaktion von Dekavanadinsäure mit Weinsäure, wobei die vierbasige komplexe Tartratovanadinsäure III gebildet wird, die ebenfalls das Tetravanadation enthält.

Neben dem 4 : 2-Komplexion I konnten durch Umsatz mit überschüssiger Mandelsäure Komplexe der Bruttozusammensetzung Vanadin(V) : Mandelsäure = 1 : 1 und 1 : 2 nachgewiesen werden Zur Bestimmung des Kondensationsgrades p des Vanadins im 1 : 1-Komplex wurden salzkryoskopische Messungen im Glaubersalz-Eis-Eutektikum durchgeführt. Die Messung ergab einen mittleren Kondensationsgrad von 2,3$\dot{2}$. Eine reale Aussage über den Kondensationsgrad des Vanadins im 1 : 1-Komplex kann mit Hilfe dieses Wertes nicht gemacht werden. Es können monomere, dimere und tetramere Teilchen im Gleichgewicht vorliegen. Offenbar erfolgt in Gegenwart überschüssiger Mandelsäure eine teilweise hydrolytische Aufspaltung des 4 : 2-Komplexions I zu niederkondensierten Polyvanadat-Mandelsäure-Komplexen, wobei sowohl monomere als auch dimere Vanadationen diskutiert werden können.

Da der Kondensationsgrad des Vanadins im 1 : 1-Komplex unbekannt ist, kann der Ablauf der Reaktion, die sich bei der

Bildung des 1 : 1- und 1 : 2-Vanadat-Mandelsäure-Komplexes in Gegenwart überschüssiger Mandelsäure abspielt, nicht formuliert werden.

Eine Komplexbildung in stark saurer Lösung zwischen den monomeren Vanadinylkationen VO_2^+ und Mandelsäure ist auf spektralphotometrischem Wege nicht nachweisbar.

III. Diskussion der Meßergebnisse

Die Untersuchungen über die Komplexbildung von Polyvanadationen mit Hydroxycarbonsäuren und Polyalkoholen zeigen, daß Mono-, Di- und Tetravanadationen mit alkoholischen Hydroxylgruppen unter Wasseraustritt zu komplexen Anionen kondensieren können. Das Dekavanadation und seine protonierten Stufen bilden dagegen keine Komplexe mit diesen Liganden. Die in stark saurer Lösung beständigen Vanadinylkationen VO_2^+ können sowohl mit alkoholischen Hydroxylgruppen unter Wasserabspaltung reagieren (a) als auch mit der Carboxylatgruppe eine Komplexbindung eingehen (b), wie die Bildung des 4 : 1-Vanadinyl-Weinsäure-Komplexes gezeigt hat. Die Reaktionsmöglichkeit (a) beweist eindeutig, daß die VO_2^+-Kationen kondensationsfähige Hydroxylgruppen besitzen. G. Schwarzenbach und G. Geier [14] gelangten aufgrund von Untersuchungen in ihrer Strömungsapparatur ebenfalls zu dem Ergebnis, daß die Vanadinylionen acide OH-Gruppen enthalten. Die Anzahl der pro VO_2^+ gebundenen OH-Gruppen ist jedoch unbekannt, sodaß diese Kationen nur allgemein als $\left[VO_2.aq\right]^+$ oder in vereinfachter

Schreibweise als VO_2^+ formuliert werden können. Die Redoxstabilität der nachgewiesenen Komplexe kann durch das Reduktionsvermögen der Liganden beeinträchtigt werden. Vanadin(V) ist ein starkes Oxydationsmittel, dessen Oxydationswirkung mit steigender Wasserstoffionenkonzentration der Lösung vergrößert wird. Aus diesem Grunde sind die Komplexe allgemein in neutraler bis schwach saurer Lösung beständiger als in Lösung mit hoher Wasserstoffionenkonzentration. Die Redoxbeständigkeit ist um so größer, je fester der Ligand an das Polyvanadation gebunden ist.

G. Jander und K. F. Jahr [6] beschrieben erstmals, daß bei Zugabe von H^+-Ionen zu einer konzentrierten Metavanadatlösung intermediär ein dunkelrot gefärbtes Polyvanadation auftritt, das schon nach einigen Sekunden in das orangefarbene Dekavanadation umgewandelt wird. Der Kondensationsgrad dieses instabilen Polyvanadations konnte bisher wegen der kurzen Lebensdauer nicht ermittelt werden.

Erste Versuche, das rote instabile Polyvanadation mit Hilfe von Phosphationen zu stabilisieren, führten G. Jander und K. F. Jahr durch. Sie diskutierten in früheren Jahren aufgrund von Diffusionsmessungen an angesäuerten phosphathaltigen Metavanadatlösungen ein Oktovanadation, das durch Reaktion mit Phosphationen stabilisiert werden soll. Die Auswertung dieser Messung erfolgte unter der Annahme, daß das gebildete dunkelrote Heteropolyanion als Baustein unverändert das unbekannte Polyvanadation enthält. O. Glemser und E. Preis-

ler [7] haben die dunkelrot gefärbte Vanadatlösung mit Tri-n-butylamin stabilisiert und spektralphotometrisch vermessen. Die Autoren halten das unbekannte Polyvanadation für dodekamer und formulieren es als $V_{12}O_{33}^{6-}$. F. Preuss [26] beobachtete, daß beim Ansäuern von Metavanadatlösungen, die verschiedene Zuckeralkohole oder Anionen einiger Hydroxycarbonsäuren enthalten, ebenfalls rotgefärbte Lösungen entstehen, die über einen längeren Zeitraum beständig sind. Bei diesen Umsetzungen wird ein vollkommen anderer Reaktionsverlauf beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit konnte kein Polyvanadat-Komplex nachgewiesen werden, in dem das Vanadat einen höheren Kondensationsgrad als vier aufweist. Mit Hilfe der verwendeten Zuckeralkohole und Hydroxycarbonsäuren wurde demnach nicht das instabile rote Polyvanadation, das sich intermediär beim Ansäuern konzentrierter Metavanadatlösungen bildet, stabilisiert, sondern Komplexbildung mit niedermolekularen Polyvanadationen nachgewiesen.

Von besonderer Bedeutung ist die Bildung der 4 : 2-Polyvanadatkomplexe, die zugleich als chemischer Beweis für die Existenz von Tetravanadationen in Metavanadatlösungen anzusehen sind. Beim Ansäuern von Metavanadatlösungen, die Sorbit bzw. Tartrationen im Überschuß enthalten, werden anstelle der Dekavanadationen durch Kondensation der Tetravanadationen mit Sorbit bzw. Tartrationen tiefrot gefärbte 4 : 2-Komplexe gebildet. Der Aggregationsgrad vier des Metavanadats bleibt in den Komplexen erhalten, obwohl in angesäuerten reinen

Lösungen von $NaVO_3$ als einziges Polyvanadatteilchen das Dekavanadation existenzfähig ist. Die Komplexbildung verhindert also in saurer Lösung eine weitere Kondensation der Tetravanadationen zu höher aggregierten Polyvanadationen.

Die beiden 4 : 2-Komplexe verhalten sich jedoch unterschiedlich gegenüber Basen. Während der Tartratkomplex und alle anderen gefundenen Polyvanadatkomplexe augenblicklich von OH^- unter Entfärbung der Lösung abgebaut werden, zeigt der Sorbit-Komplex gegenüber Alkalien eine ähnliche Stabilität wie das Dekavanadation. Bemerkenswert ist auch, daß nur der nachgewiesene 4 : 2-Vanadat-Sorbit-Komplex in Gegenwart von überschüssigem Komplexbildner nicht unter hydrolytischer Aufspaltung des Tetravanadatringes zu monomeren 1 : 1-Komplexen reagiert. Die außerordentliche Hydrolysebeständigkeit deutet auf das Vorliegen eines stabilen Chelatkomplexes hin, in dem die umgebenden Sorbitmoleküle das Polyvanadation weitgehend vor einem hydrolytischen Angriff der Wassermoleküle abschirmen. Offenbar besitzt das Sorbitmolekül eine für die Chelatbildung mit dem Tetravanadation besonders begünstigte räumliche Anordnung seiner Hydroxylgruppen.

Daß die Konfiguration der OH-Gruppen in den Zuckeralkoholen ausschlaggebend für die Beständigkeit eines Polyvanadat-Komplexes ist, zeigt der Umsatz mit den stereoisomeren Hexiten Mannit und Dulcit, sowie mit dem Pentit Xylit. Letztere bilden in Gegenwart von Wasserstoffionen mit Metavanadationen ebenfalls Polyvanadatkomplexe, die jedoch augen-

blicklich von OH^- entfärbt werden. Sie sind äußerst schwach und wenig hydrolysebeständig trotz Anwendung eines hohen Überschusses an Zuckeralkohol. Aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit und der Acidität der Lösungen stellt sich ein Gleichgewicht mit hoher Dekavanadationenkonzentration ein. Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentrifuge oder auf salzkryoskopischem Wege konnten daher nicht durchgeführt werden. Die Zusammensetzung dieser Polyvanadatkomplexe ist unbekannt.

Bei der Reaktion von Metavanadationen mit Schleimsäure und Mandelsäure entstehen neben gringen Mengen Dekavanadationen ebenfalls 4 : 2-Komplexionen. Bemerkenswert ist, daß Dulcit äußerst schwache Polyvanadatkomplexe bildet, hingegen die Schleimsäure, ein Oxydationsprodukt des Dulcits, mit Tetravanadationen zu relativ stabilen Komplexen reagiert. Man kann annehmen, daß der Kondensationsreaktion zwischen dem farblosen Anion der Schleimsäure und dem Tetravanadation noch eine Komplexbildung zwischen dem Vanadin als Zentralion und den freien Carboxylatgruppen der Liganden überlagert ist, sodaß infolge dieser Stabilisierung der Polyvanadat-Schleimsäurekomplex hydrolyseunempfindlicher ist als der Polyvanadat-Dulcit-Komplex.

Diese Komplexbindung zwischen dem Vanadin als Zentralion und den freien Carboxylatgruppen der Liganden bewirkt zusätzlich eine starke Farbvertiefung der Komplexlösungen. Die intensive Färbung der Komplexe, z. B. die tiefrote Farbe der Tartrato-

vanadationen ist nicht nur auf eine Kondensationsreaktion, die eine relativ schwache Rotverschiebung im Spektrum bewirkt [30], zurückzuführen. Eine Betrachtung der spektralphotometrischen Messungen (vgl. Abb. 3) zeigt, daß die unprotonierten Tartratovanadationen, die mehr zur Komplexbildung befähigte Carboxylatgruppen enthalten als die entsprechenden protonierten Stufen, jeweils die höchste Extinktion aufweisen. Die Protonierung eines höher kondensierten Polyanions führt dagegen nur zu einer geringfügigen Rotverschiebung. So zeigen der Sorbitkomplex III und seine protonierte Stufe IV annähernd die gleiche Extinktion (vgl. Abb. 8), da in diesem Fall die Protonen an den Polyvanadatrest angelagert werden.

IV. Zusammenfassung

Die Untersuchungen über die Reaktion von Polyvanadationen mit Hydroxycarbonsäuren bzw. Polyalkoholen haben gezeigt, daß es mit Hilfe dieser Komplexbildner nicht gelingt, das rote instabile Polyvanadation zu stabilisieren, welches beim Ansäuern von konzentrierter Metavanadatlösung kurzfristig auftritt. Nach Untersuchungen von G. Jander und K. F. Jahr [6] wird das rote instabile Polyvanadation als Oktovanadat bzw. nach O. Glemser und E. Preisler [7] als Dodekavanadat formuliert. Bei der Reaktion von Polyvanadationen mit einigen Hydroxycarbonsäuren bzw. Polyalkoholen konnten hingegen nur Verbindungen mit einem maximalen Kondensationsgrad des Vanadins von vier nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Monovanadat-, Divanadat-, Tetravanadat- und Vanadinylionen mit Hydroxycarbonsäuren und Polyalkoholen Komplexe bilden können. Die Bildung von 4 : 2-Polyvanadatkomplexen ist zugleich als chemischer Beweis für die Existenz von Tetravanadationen in Metavanadatlösungen anzusehen. Eine Komplexbildung der Dekavanadationen mit diesen Komplexbildnern konnte nicht nachgewiesen werden.

Tetravanadationen bilden in Gegenwart von H^+-Ionen ausschließlich Komplexe durch Kondensation mit den Hydroxylgruppen der Liganden. 4 : 2-Komplexe werden von Metavanadationen mit Weinsäure, Schleimsäure, Mandelsäure und Sorbit gebildet. In Gegenwart überschüssiger H^+-Ionen konnten protonierte Stufen nachgewiesen werden.

Mit Ausnahme des 4 : 2-Polyvanadat-Sorbit-Komplexes werden die 4 : 2-Komplexe in Gegenwart von überschüssigem Komplexbildner hydrolytisch in monomere Komplexionen gespalten, die sich vom Monovanadation $H_2VO_4^-$ ableiten. Diese monomeren Reaktionsprodukte bilden ebenfalls in Gegenwart überschüssiger H^+-Ionen protonierte Stufen.

Die Vanadinylionen $\left[VO_2.aq\right]^+$, die acide Hydroxylgruppen enthalten, können sowohl mit alkoholischen Hydroxylgruppen unter Wasseraustritt reagieren, als auch wie andere Metallkationen Komplexbindung mit Carboxylatgruppen eingehen, was durch die Existenz eines 4 : 1-Vanadinyl-Weinsäure-Komplexes bewiesen werden konnte.

Die Redoxstabilität der nachgewiesenen Komplexe ist vorwiegend vom pH-Wert der Lösung und vom Reduktionsvermögen der Liganden abhängig (Polyalkohole und Hydroxycarbonsäuren wirken mehr oder weniger stark reduzierend). Da das Vanadin in der Oxydationsstufe +5 ein relativ starkes Oxydationsmittel ist, und das Redoxpotential mit steigender Wasserstoffionenkonzentration [31] positivere Werte annimmt, sind die Komplexe allgemein in neutraler bis schwach saurer Lösung beständiger als in Lösung mit hoher Wasserstoffionenkonzentration. In alkalischer Lösung werden die nachgewiesenen Komplexionen mit Ausnahme des roten Polyvanadat-Sorbit-Komplexes in ihre Komponenten zerlegt, wobei die Polyvanadationen gleichzeitig zu Monovanadationen abgebaut werden.

V. Literaturverzeichnis

1) F. Brito, N. Ingri, L. G. Sillen
Acta chem. Scand. 18, 1557 (1964)

2) O. W. Howarth, R. E. Richards
J. chem. Soc. 864 (1965)

3) K. F. Jahr, H. Schroth und J. Fuchs
Z. Naturforschg. 18b, 1133 (1963)

4) J. Simon und K. F. Jahr
Z. Naturforschg. 19b, 165 (1964)

5) H. P. Stock
Z. Naturforschg. 20b, 933 (1965)

6) G. Jander und K. F. Jahr
Z. anorg. allg. Chem. 212, 9 (1933)

7) O. Glemser und E. Preisler
Z. anorg. allg. Chem. 303, (1960)

8) G. Jander, K. F. Jahr und H. Witzmann
Z. anorg. allg. Chem. 217, 65 (1934)

9) F. Preuss
Dissertation, Freie Universität Berlin (1964)

10) G. Jander und K. F. Jahr
Z. anorg. allg. Chem. 212, 1 (1933)

11) V. Varoqui und J. Brenet
Compt. Rend. 252, 3033 (1961)

12) F. J. C. Rossotti und H. Rossotti
Acta chem. Scand. 10, 957 (1956)

13) G. Kakabadse und H. J. Wilson
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1171 (1962)

14) G. Schwarzenbach und G. Geier
Helv. Chim. Acta 46, 906 (1963)

15) T. L. Ramachar
J. Ind. Chem. Soc. 18, 507 (1941)

16) P. Souchay
Bull. Soc. Chim., Franc. 122, (1949)

17) S. Prasad und L. Prasad Pandey
J. Proc. Inst. Chem. (India) 37, 125 (1965)
18) K. B. Jatzimirki und W. Je. Kalinina
Chim. i chim. Technol. 8, 385 (1965)
19) S. Bodforss und G. Wennberg
Kgl. Fysiograf. Sallskap. Lund. Forh. 9, 249 (1939)
20) D. K. Mullick, S. P. Moulik und B. N. Ghosh
J. Ind. Chem. Soc. 40, 137 (1963)
21) B. N. Ghosh, S. P. Moulik, K. Sengupta und P. K. Pal
J. Ind. Chem. Soc. 40, 509 (1963)
22) F. Preuss
Unveröffentlichte private Mitteilung
23) E. Kordes und F. Langerhoff
Z. f. Elektrochemie 63, 626 (1959)
24) M. B. Shchigol' und N. B. Burchinskaja
Russ. J. Inorg. Chem. 1138 (1965)
25) O. W. Howarth, R. E. Richards
J. chem. Soc. 864 (1965)
26) F. Preuss
Dissertation Freie Universität Berlin (1964)
27) J. Simon
Dissertation, Freie Universität Berlin (1968)
28) J. S. Anderson und K. Saddington
J. chem. Soc. 1949, 318 (Part V)
29) J. F. Hazel, W. M. Mc Nabb und R. Santini
J. Phys. Chem. 57, 681 (1953)
30) G. Jander und Th. Aden
Z. Physik. Chem. A 144, 197 (1929)
31) L. P. Ducret
Ann. Chim. Sir. 12 6, 705 (1951)

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1967 bis Dezember 1969 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, bin ich für die Stellung der Aufgabe, für seine freundliche Unterstützung und für die Bereitstellung der Mittel zu großem Dank verpflichtet.

Gleichzeitig möchte ich Herrn Dr. F. Preuss für seine stets bereitwillige Hilfe und viele wertvolle Ratschläge danken.

Lebenslauf

Am 18. April 1941 wurde ich, Lothar Rosenhahn, als Sohn des Pfarrers Otto Rosenhahn und seiner Ehefrau Else, geborene Linkohr, in Magdeburg geboren. Nach der Einschulung im September 1947 besuchte ich die Volksschulen in Görmar/Thür., Mühlhausen/Thür. und die Karl-Marx-Oberschule in Calbe/Saale, an der ich am 6. Juni 1959 die Reifeprüfung bestand. Da mir die Zulassung zum Chemiestudium an einer Hochschule in der DDR verweigert wurde, ging ich 1959 nach West-Berlin, wo ich am 23. Juni 1960 an der Falk-Schule/Tiergarten die Ergänzungsprüfung zur Reifeprüfung der DDR bestand. Am 9. Dezember 1960 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert, und legte dort am 30. März 1963 die Diplomvorprüfung und am 16. März 1967 die Diplomprüfung in Chemie ab. Meine Diplomarbeit "Über die Reaktion der Metavanadationen mit Weinsäure" fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie unter der Anleitung seines Direktors, Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, an. Im April 1967 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation. Seit dem 1. April 1969 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Bischoff, Broser, Funk, Honerjäger, Jahr, Hirschwald, Kohler, Lassen, Lautsch, Manecke, Mehnert, Richter, Riemschneider, Schenk, Schneider, Schulze, Ueberreiter, Vetter und Willgallis.

Druck:

DISSERTATIONSDRUCKSTELLE
der Ernst-Reuter-Gesellschaft
der Förderer und Freunde
der Freien Universität Berlin e. V.
Pächter: Franz Augustin
1 Berlin 33, Garystr. 45